

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



**COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE UN
NUEVO ACERO INOXIDABLE CON BAJO CONTENIDO EN
NÍQUEL EN SOLUCIONES ALCALINAS BASADAS EN
HIDRÓXIDO DE CALCIO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Santiago Fajardo Panizo

Bajo la dirección de los doctores

José María Bastidas Rull
David Martínez Bastidas

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica



**COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE
UN NUEVO ACERO INOXIDABLE CON BAJO
CONTENIDO EN NÍQUEL EN SOLUCIONES
ALCALINAS BASADAS EN
HIDRÓXIDO DE CALCIO**

MEMORIA

que para la obtención el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta

D. Santiago Fajardo Panizo

Licenciado en Ciencias Químicas

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, 2012

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

E INGENIERÍA METALÚRGICA

**COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE
UN NUEVO ACERO INOXIDABLE CON BAJO
CONTENIDO EN NÍQUEL EN SOLUCIONES
ALCALINAS BASADAS EN
HIDRÓXIDO DE CALCIO**

TESIS DOCTORAL

D. Santiago Fajardo Panizo

Licenciado en Ciencias Químicas

DIRECTORES

Dr. D. José María Bastidas Rull

Dr. D. David Martínez Bastidas

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, 2012

A mis padres, Lourdes y Jesús

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a los directores Dr. José María Bastidas Rull y Dr. David Martínez Bastidas por la cordial acogida que me dispensaron desde mi llegada al CENIM-CSIC. Sus orientaciones, asesoramiento y constante estímulo han hecho posible la culminación de esta Tesis Doctoral.

Al Dr. Javier Pérez Trujillo, del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Complutense de Madrid, Tutor de esta Memoria, por sus valiosos consejos.

Al personal del Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad del CENIM-CSIC, por las facilidades dadas para la realización del presente trabajo.

A mi compañera, la Dra. María Criado Sanz, por responder siempre a mis dudas y consultas. No llegaré jamás a poder expresar cuánto agradecimiento siento hacia ti por la ayuda a lo largo de estos años. Millones de Gracias “Little Heart”.

Al Dr. Emilio Cano Díaz, por su ayuda y disposición a la hora de resolver miles de dudas, enseñarme a manejar equipos y orientarme sobre una infinidad de asuntos. En definitiva, gracias por arrojar luz sobre las pequeñas sombras que hacen más difícil el trabajo diario. Tu ayuda ha sido incalculable.

Ahora que mi trayectoria en el CENIM-CSIC ha llegado a su final, me siento muy orgulloso de poder agradecer a todas aquellas personas con las que he compartido mi vida durante estos años que hayan tenido la generosidad de ofrecerme un poquito de ellos y hacerme sentir parte de una gran “familia”. Diana, Irene, Mónica, Cristina, María Lorenza, Belén, Dani, Iván, Joaquín, Miliki, Antonio, Juan Carlos, Rodrigo, Amir, Alejandro, Óscar, Blanca, Manuel...os llevo en el corazón. Espero haber podido aportar, al menos, una pequeña parte de todo lo que me habéis dado vosotros a mí.

Igualmente, es imposible pasar por alto a aquellos que se fueron antes que yo, pero que no por ello han dejado de formar parte de mi vida. Jesús, Mónica, Violeta, Edgar, Lucía, William, Sayuri, Fernando y Maritxu. Gracias por vuestro afecto y constante apoyo. Aunque ahora estemos lejos, estoy convencido de que aun nos quedan muchas aventuras juntos.

A mi querida Laura. Gracias por haberme ofrecido tu generosidad infinita. Gracias por haberme tratado como a un hermano. Nunca dejes de soñar. Tú ya sabes a lo que me refiero.

¡Qué importante es estar a gusto en el lugar en el que pasa la mayor parte de las horas del día! Este párrafo va para vosotros. Para todos aquellos que habéis hecho que mi día a día haya sido más fácil. El aperitivo de los viernes con Pilar; los ratitos con mis niñas, Mari y M^a Eugenia; la cara de sorpresa de Sara cada vez que me presentaba en la Enfermería con algún “percance”; la sonrisa de María en la Recepción y la incalculable ayuda de Roberto en el Taller Mecánico. Gracias a todos.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por la financiación de mi contrato predoctoral dentro del programa JAE-Pre.

A ACERINOX, S. A. y, en particular, a la Dra. M^a Victoria Matres, por el suministro de los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 utilizados en la presente investigación.

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación del Proyecto BIA2008-05398, “Extensión de la utilización de un nuevo acero inoxidable bajo en níquel a hormigón fabricado con ceniza volante. Aplicación de sensores e inhibidores de corrosión (INOXCEVO)”, en el marco del cual se ha realizado el presente trabajo.

Nada de esto se habría llegado a conseguir sin el apoyo de mi familia y amigos. Esos que te soportan en los momentos de euforia, pero que, aun más importante, te levantan en los momentos de desánimo. Este trabajo es tanto mío como vuestro.

Finalmente, gracias a ti. Ya sabes quién eres. Nadie mejor que tú es capaz de comprender los buenos y los malos momentos de la realización de esta Tesis Doctoral. Gracias por estar a mi lado sin condiciones. Te quiero.

RESUMEN

Las estructuras de hormigón armado, EHA, presentan generalmente una elevada resistencia frente al fenómeno de corrosión. Esto se debe a las condiciones altamente alcalinas (pH alrededor de 12–13) que la solución contenida en los poros ofrece al material utilizado como refuerzo, tradicionalmente acero al carbono. Estas condiciones promueven la formación de una película de óxido sobre su superficie que le confiere pasividad, dando como resultado la protección de la armadura y, por consiguiente, la correcta funcionalidad de la estructura. No obstante, la presencia de iones cloruro en el medio puede dar lugar a la aparición de corrosión localizada por picadura cuando estos alcanzan la interfase constituida por el refuerzo y el hormigón. Adicionalmente a este fenómeno, el proceso de carbonatación, resultado de la reacción del CO_2 atmosférico con los productos provenientes de la hidratación del cemento, presentes en la solución contenida en los poros del hormigón, puede desencadenar en la aparición de corrosión generalizada en el acero al carbono debido al descenso del pH (inferior a 9), que hace que el material pase de un estado pasivo a uno activo de corrosión. Ambos factores conducen al deterioro de las EHA y tienen como resultado la pérdida de estabilidad y seguridad de las mismas, con el consiguiente coste en tareas de mantenimiento y reparación.

Debido a estas circunstancias, comenzó a extenderse el uso de aceros inoxidables como material de refuerzo en las EHA en zonas en las que el acero al carbono presentaba una protección insuficiente. El creciente interés en las armaduras de acero inoxidable es una consecuencia de su alta resistencia a una gran variedad de medios y a sus propiedades de auto-reparación una vez que su capa pasiva ha sufrido algún tipo de daño. Como resultado, la vida en servicio de las EHA que utilizan acero inoxidable como refuerzo es superior a aquellas tradicionales que utilizan acero al carbono. El uso de armaduras de acero inoxidable se utilizó por primera vez en la construcción de un muelle en el Golfo de México (Puerto de Progreso, Yucatán, México), entre los años 1937 y 1941. Inspecciones recientes llevadas a cabo revelaron la ausencia de corrosión en la estructura. EE. UU., Canadá, Australia y algunos países europeos utilizan, en la actualidad, acero inoxidable como refuerzo en EHA.

Los aceros inoxidables más utilizados como refuerzo son los del tipo austenítico AISI 304 y AISI 316. Investigaciones previas han mostrado que ambos presentan una excelente resistencia a la corrosión en medios contaminados con iones cloruro, tanto en morteros como en solución sintética simulando la contenida en los poros del hormigón. Sin embargo, su utilización hasta el momento ha sido limitada por el hecho de que su coste es superior al del acero al carbono tradicionalmente utilizado. El níquel es uno de los elementos que eleva el precio de este tipo de aceros inoxidables. Su precio en el mercado ha crecido un 79% en los últimos cinco años, alcanzando un máximo histórico en el año 2007 de 38.000 €/t. Por este motivo, se está investigado sobre nuevos aceros inoxidables en los cuales el contenido en níquel es sustituido parcialmente por otros elementos, con el objetivo de encontrar alternativas viables a los refuerzos de acero al carbono. Los aceros inoxidables con bajo contenido en níquel ofrecen propiedades muy atractivas, comparables a las de los aceros inoxidables austeníticos tradicionales, tales como una excelente resistencia a la corrosión, elevada dureza y ductilidad, y una baja tendencia a la corrosión intergranular.

La presente investigación tiene como objetivo estudiar la resistencia frente a la corrosión de un nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel, ACX 060, con el fin de evaluar su posible uso como refuerzo en EHA. Se utilizó una solución saturada de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , para simular la contenida en los poros del hormigón, a la que se le añadieron diferentes concentraciones de cloruro de sodio, NaCl, con el fin de estudiar el efecto de los iones cloruro sobre la pasividad del material. El efecto de la carbonatación se estudió utilizando una solución saturada de Ca(OH)_2 sometida a un proceso de carbonatación (solución carbonatada) a la que se añadieron, igualmente, diferentes concentraciones de NaCl, con el fin de estudiar tanto el efecto de la carbonatación como el efecto conjunto de la carbonatación y la presencia de iones cloruro.

Adicionalmente, se estudió el efecto del nitrito sódico, NaNO_2 , como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable con bajo contenido en níquel ACX 060. Para ello se utilizó una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%, con el fin de simular lo más posible las condiciones reales que este tipo de estructuras encuentran durante su vida en servicio en ambientes con agentes corrosivos. A esta solución se le

añadieron diferentes concentraciones de NaNO_2 con el fin de estudiar la influencia de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ sobre las propiedades inhibidoras de la corrosión del NaNO_2 .

Se estudiaron en las mismas soluciones y condiciones de ensayo, adicionalmente, al acero inoxidable AISI 304 y al acero al carbono, al ser el primero el acero inoxidable austenítico de uso más común, y el segundo el material tradicionalmente utilizado como refuerzo en EHA.

Los resultados obtenidos han permitido evaluar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico ACX 060 en medios diferentes, mostrando un comportamiento muy similar al acero inoxidable AISI 304 y una mayor resistencia a la corrosión que el acero al carbono tradicional. Adicionalmente se observó que, mientras el NaNO_2 aumenta la protección frente al fenómeno de corrosión del acero al carbono, los aceros inoxidables ACX 060 y AISI 304 presentaron una resistencia menor a la observada en medios carbonatados y no carbonatados en ausencia de NaNO_2 .

ABSTRACT

Reinforced concrete structures (RCS) normally present a great corrosion resistance. The high alkaline media, such as that contained in the pores of the concrete (pH about 12-13) promotes the formation of a protective oxide layer on the surface of the steel used as reinforcement that prevents it from corrosion. However, the presence of chlorides can lead to damaging effects on passivity and the appearance of localized pitting corrosion when chloride ions reach the metal/concrete interface. In addition to this phenomenon, carbonation processes over the solution contained into the pores of the concrete causes severe corrosion problems due to a drop in pH (under the value of 9) that turns the passive state to an active corrosion process. These two factors lead to the corrosion and deterioration of the RCS with the result of a less stable and secure structure and the subsequent costs in maintenance and reparation works.

Because of these circumstances, stainless steel began to be used as reinforcing material in RCS in places where carbon steel presented protection deficiencies. The interest in stainless steel reinforcements is a result of its resistance to a great variety of environments and its property of self-regeneration after partial destruction of its passive film. As a result, structural service life spans of stainless steel reinforced structures are increased with respect to traditional carbon steel ones. Stainless steel reinforced concrete was first used in the construction of a pier built in the Gulf of Mexico (Port of Progreso, Yucatán, Mexico), between 1937 and 1941. The latest inspection of the structure revealed that it is virtually free of corrosion. USA, Canada, Australia and some European countries are currently using stainless steel as reinforcements in RCS.

The stainless steels most frequently used as reinforcement are the austenitic types AISI 304 and AISI 316. Previous works have shown that both of them present a very good corrosion resistance in chloride contaminated media, between mortars as much as simulated pore solutions. However, the use of stainless steel rebars has been limited due to their high cost compared to traditional carbon steel. Nickel is one of the alloying elements that significantly increases the cost of austenitic stainless steels. Its price has risen by 79% in the last five years, reaching a historic high of about 38,000 €/t in 2007. For this reason, new stainless steels, in which the nickel content is partly

replaced by other elements, are being evaluated as possible alternatives to traditional carbon steel. Low-nickel austenitic stainless steels exhibit attractive properties, comparable to those of conventional austenitic stainless steels, such as good corrosion resistance, high strength and ductility, and a low tendency towards grain sensitization.

Thus, a study on the corrosion behavior of a new low-nickel stainless steel has been carried out in order to evaluate its possible use as reinforcement in RCS. A saturated calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) solution was used to simulate the solution contained into the pores of the concrete where the effect of chloride ions was investigated by polluting it with different concentrations of calcium hydroxide (NaCl). The effect of carbonation processes on the passivity of the reinforcement was investigated using carbonated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the dual effect of carbonation and chloride ions was investigated using a carbonated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with different concentrations of NaCl.

The study of sodium nitrite (NaNO_2) as corrosion inhibitor was also an aim in the present research. In order to investigate its influence on the protection properties of a new low-nickel stainless steel, a carbonated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with a NaCl concentration of 3.0% was used, in order to guarantee an environment aggressive enough to evaluate the NaNO_2 corrosion inhibiting behavior. Different concentrations of NaNO_2 were added to this solution with the aim of studying the relationship between the $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ ratio and the corrosion inhibiting properties of NaNO_2 .

Conventional AISI 304 stainless steel and carbon steel materials have also been studied for comparative purposes, being the most common austenitic stainless steel and the material traditionally used in reinforcements, respectively.

Results obtained have permitted to evaluate the corrosion resistance of a new low-nickel stainless steel in different media, showing a very similar behavior to conventional AISI 304 stainless steel and higher corrosion resistance than carbon steel. In addition, while NaNO_2 enhanced the protection against corrosion on carbon steel, both low-nickel and AISI 304 stainless steels presented a lower corrosion resistance in comparison to those observed in carbonated and non-carbonated media in the absence of NaNO_2 .

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 BREVE RESEÑA HISTÓRICA	3
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES	4
1.3 EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES	6
1.3.1 EFECTO DEL CROMO	6
1.3.2 EFECTO DEL NÍQUEL	8
1.3.3 EFECTO DEL MANGANESO	9
1.3.4 EFECTO DEL MOLIBDENO	9
1.3.5 EFECTO DEL NITRÓGENO	10
1.3.6 EFECTO DEL WOLFRAMIO	11
1.4 EL COSTE DE LA CORROSIÓN	11
1.5 MECANISMOS DE CORROSIÓN	12
1.6 CONTROL TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LA CORROSIÓN	14
1.7 DIAGRAMAS DE <i>POURBAIX</i>	15
1.8 CORROSIÓN POR PICADURA	17
1.9 NÚMERO EQUIVALENTE DE LA RESISTENCIA A LA FORMACIÓN DE PICADURAS (PREN)	22
1.10 TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADURA (CPT)	24
1.11 CORROSION POR RESQUICIO	25
1.12 ACERO COMO REFUERZO EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO (EHA)	27

1.13 CORROSIÓN DE LA ARMADURA: CAUSAS DESENCADENANTES Y CONDICIONANTES DEL ATAQUE	28
1.14 VIDA ÚTIL DE LAS ARMADURAS EN LAS EHA	30
1.15 ALTERNATIVAS FRENTE A LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN EN LAS EHA	31
1.16 INHIBIDORES DE CORROSIÓN	34
1.16.1 CLASIFICACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN	34
1.16.2 INHIBIDORES DE CORROSIÓN UTILIZADOS EN LAS EHA	36
1.17 ACERO INOXIDABLE COMO MATERIAL DE REFUERZO EN LAS EHA	37
2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	39
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	45
3.1 MATERIALES	47
3.2 ELECTRÓLITO	49
3.3 CELDA ELECTROQUÍMICA	52
3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS	54
3.4.1 CURVA DE POLARIZACIÓN CÍCLICA	54

3.4.1.2 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN, i_{corr} , MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN	60
3.4.2 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIS	62
3.4.2.1 IMPEDANCIA DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS PASIVOS DE UN CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE, DIAGRAMAS DE ARGAND Y DE NYQUIST	64
3.4.2.2 CONCEPTO DE CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE, EEC	66
3.4.2.3 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN, i_{corr} , MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	70
3.4.2.4 RELACIONES DE <i>KRAMERS-KRONIG</i> (K-K)	71

4 SOLUCIÓN SATURADA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO. EFECTO DE LOS IONES CLORURO

75

4.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA	77
4.1.1 ACERO AL CARBONO	78
4.1.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304	81
4.1.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060	84
4.1.4 VARIACIÓN DEL E_{corr} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	87
4.1.5 VARIACIÓN DEL E_{crit} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	88
4.1.6 VARIACIÓN DEL ΔE_{rell} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	89
4.1.7 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN	91

4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) 93

4.2.1 ACERO AL CARBONO	93
4.2.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304	97
4.2.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060	100
4.2.4 VARIACIÓN DE R_{ic} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	104
4.2.5 VARIACIÓN DE Y_p e Y_{p2} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	106
4.2.6 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	108
4.2.7 COMPARATIVA ENTRE LA i_{corr} OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS Y DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	110
4.2.8 EVALUACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA POR LAS TRANSFORMADAS DE <i>KRAMERS-KRONIG</i> (K-K)	112

5 SOLUCIÓN CARBONATADA. EFECTO CONJUNTO DEL FENÓMENO DE CARBONATACIÓN Y LOS IONES CLORURO 115

5.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA	118
5.1.1 ACERO AL CARBONO	118
5.1.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304	120
5.1.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060	123
5.1.4 VARIACIÓN DEL E_{corr} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	126
5.1.5 VARIACIÓN DEL E_{crit} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	127
5.1.6 VARIACIÓN DEL ΔE_{rell} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	129
5.1.7 CÁLCULO DE i_{corr} MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN	130

5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) 132

5.2.1 ACERO AL CARBONO	133
5.2.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304	137
5.2.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060	141
5.2.4 VARIACIÓN DE R_{tc} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	145
5.2.5 VARIACIÓN DE Y_p e Y_{p2} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	147
5.2.6 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	149
5.2.7 COMPARATIVA ENTRE LA i_{corr} OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS Y DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	152
5.2.8 EVALUACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA POR LAS TRANSFORMADAS DE <i>KRAMES-KRONIG</i> (KK)	154

6 SOLUCIÓN CARBONATADA CON PRESENCIA DE IONES CLORURO. EFECTO DEL NITRITO SÓDICO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN 157

6.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA 160

6.1.1 ACERO AL CARBONO	160
6.1.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304	163
6.1.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060	166
6.1.4 VARIACIÓN DEL E_{corr} FRENTE A LA RELACIÓN $[NaNO_2]/[NaCl]$	169

6.1.5 VARIACIÓN DEL E_{crit} FRENTE A LA RELACIÓN $[NaNO_2]/[NaCl]$	172
6.1.6 VARIACIÓN DEL ΔE_{rell} FRENTE A LA RELACIÓN $[NaNO_2]/[NaCl]$	174
6.1.7 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS:	
MÉTODO DE INTERSECCIÓN	176
6.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	179
6.2.1 ACERO AL CARBONO	179
6.2.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304	183
6.2.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060	187
6.2.4 VARIACIÓN DE R_{tc} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl	191
6.2.5 VARIACIÓN DE Y_p e Y_{p2} FRENTE A LA RELACIÓN $[NaNO_2]/[NaCl]$	193
6.2.6 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	195
6.3 COMPARATIVA ENTRE LA i_{corr} OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS Y DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	199
6.4 DETERMINACIÓN DEL UMBRAL DE INHIBICIÓN Y EFICIENCIA INHIBIDORA	202
6.5 EVALUACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA POR LAS TRANSFORMADAS DE KRAMER-KRONIG (KK)	212
7 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN (CONCLUSIONS AND FUTURE RESEARCH LINES SUGGESTIONS)	215

7.1 CONCLUSIONES	217
7.2 SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	222
7.3 CONCLUSIONS	223
7.4 FUTURE RESEARCH LINES SUGGESTIONS	227
 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 229
 ANEXO	 245

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 BREVE RESEÑA HISTÓRICA

Un acero inoxidable se define como una aleación que contiene hierro como constituyente principal, cromo en proporción no inferior al 12% en peso y carbono como máximo un 1,2% en peso [1].

La aparición del acero inoxidable de uso comercial es relativamente reciente. *Stodart y Faraday* [2], en 1820, publicaron un trabajo en el que mencionaban, por primera vez, las aleaciones binarias hierro-cromo. Sin embargo, el contenido máximo de cromo estaba por debajo del requerido para proporcionar pasividad a la aleación. *Berthier* [3], en 1821, preparó aleaciones binarias hierro-cromo resistentes a la corrosión en medio ácidos. Sin embargo, el elevado contenido en carbono las hacía frágiles. *Guillet* [4] en Francia, en 1906, obtuvo aleaciones con bajo contenido en carbono y con suficiente contenido en cromo para alcanzar el estado pasivo.

A *Monnartz* [5] en Alemania, 1908, se le puede considerar el pionero en estudiar ampliamente las propiedades de los aceros inoxidables: (a) la reactividad de las aleaciones binarias hierro-cromo así como las aleaciones ternarias hierro-cromo-níquel en medios oxidantes, (b) la necesidad de mantener bajo el contenido de carbono y (c) la influencia de elementos aleantes minoritarios como titanio, molibdeno, vanadio y wolframio.

El desarrollo original de lo que son actualmente los aceros inoxidables aconteció en los albores de la primera guerra mundial. De forma independiente y casi simultánea, en Inglaterra y en Alemania se descubrieron los aceros inoxidables tal como se conocen en la actualidad. *Brealey* en Sheffield, Inglaterra, 1912, investigando cómo mejorar una aleación para proteger los cilindros de los cañones, fue el primero en conocer las posibilidades comerciales del acero inoxidable, su composición química, el tratamiento térmico y el acabado superficial adecuados [6]. Este autor desarrolló el acero inoxidable convencional 18% cromo y 8% níquel con un contenido en carbono del 0,10 al 0,15%.

En la actualidad, el acero inoxidable es, sin lugar a dudas, una aleación de altísima importancia. Ésta se manifiesta en la amplitud de las aplicaciones que presenta y en la cantidad de utilidades en las que está presente. Desde aplicaciones domésticas como, por ejemplo, su uso en utensilios de cocina o mobiliario del hogar a otras mucho más sofisticadas, como los vehículos espaciales [7], la utilización de acero inoxidable es indispensable. De hecho, la elevada presencia del acero inoxidable en nuestra vida diaria hace imposible enumerar la totalidad de sus aplicaciones.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables se clasifican según su microestructura en martensíticos, austeníticos, ferríticos y dúplex, ver Figura 1. Las propiedades que caracterizan a los diferentes aceros se describen a continuación [7,8]:

- 1) *Aceros Inoxidables Martensíticos*. Son aceros que contienen 12 a 17% de cromo y 0,1 a 0,5% de carbono. Poseen una microestructura constituida por martensita y una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (TCC). Son capaces de transformarse completamente en austeníticos durante el calentamiento y de templarse en el enfriamiento (algunas de las aleaciones comerciales). Raramente contienen otros elementos de aleación, salvo el silicio para resistir la oxidación en caliente. Alcanzan una resistencia mecánica de 145 a 200 kg/mm² tras ser templados y de 80 a 130 kg/mm² después de revenidos, dependiendo el valor final del contenido de carbono. Poseen buena resistencia a la corrosión frente a ciertos ácidos débiles orgánicos e inorgánicos, y algunos productos alimenticios, donde no haya, por ejemplo, procesos enzimáticos de fermentación. En la práctica, se los conoce como “inoxidables al agua”. Presentan ferromagnetismo.
- 2) *Aceros Inoxidables Ferríticos*. Son aquellos que contienen 16 a 30% de cromo. El contenido de carbono debe ser bajo pero puede llegar a 0,35% para contenidos de cromo del 30%. Normalmente el contenido de carbono es menor de 0,1%. Poseen una microestructura constituida por ferrita y una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (CC). Estos aceros no tienen punto de transformación, por lo tanto, no se pueden endurecer por temple.

Estructuralmente son sensibles al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura y experimentan gran fragilidad. Su resistencia mecánica es de alrededor de 50 kg/mm^2 y su alargamiento del 22%. En general, se pueden considerar con mejor resistencia química que los aceros martensíticos pero peor que los austeníticos. Presentan ferromagnetismo.

- 3) *Aceros Inoxidables Austeníticos*. Son aceros que contienen de 18 a 25% de cromo y de 8 a 12% o hasta 20% de níquel. Poseen una microestructura constituida por austenita y una estructura cristalina cubica centrada en las caras (CCC). Su composición está equilibrada para que conserven la estructura austenítica a temperatura ambiente. Como no tienen punto de transformación son sensibles al crecimiento de grano a alta temperatura. Sin embargo, este crecimiento no genera fenómenos de fragilidad tan notables como en los ferríticos. Las características mecánicas son muy buenas. Tienen gran ductilidad, una resistencia mecánica entre 56 y 60 kg/mm^2 y un alargamiento del 60%. Su resistencia mecánica se ve aumentada considerablemente por deformación plástica en frío. Además, tienen elevada resiliencia con una temperatura de transición de fractura muy baja (hasta alrededor de -200°C), lo cual los hace ideales para procesos criogénicos. No presentan propiedades magnéticas.
- 4) *Aceros Inoxidables Austenítico-Ferríticos (Dúplex)*. Son análogos a los anteriores, cuya composición está equilibrada de forma que contengan cierta cantidad de ferrita. El contenido de cromo es de 20 a 25% y el níquel 8%. Poseen una resistencia mecánica de aproximadamente 70 kg/mm^2 . Presentan la ventaja de ser insensibles a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensión.

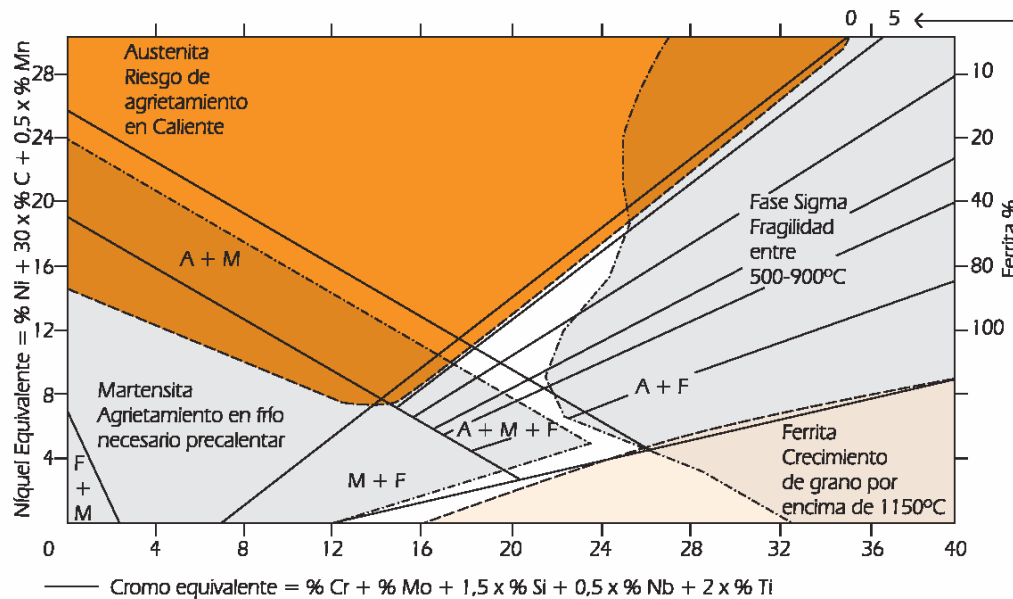


Figura 1. Diagrama de *Schaeffler* que indica la relación entre la composición y la microestructura de los aceros inoxidables.

1.3 EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES

A continuación se describe el efecto de los principales elementos aleantes en los aceros inoxidables, como el cromo (Cr), níquel (Ni), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), nitrógeno (N) y wolframio (W).

1.3.1 EFECTO DEL CROMO

El cromo (Cr) es un elemento alfégeno, es decir, estabiliza la fase ferrítica a elevada temperatura, restringiendo el campo de la fase austenítica. De esta manera, para concentraciones de Cr superiores al 12% en peso, y en ausencia de otros aleantes, se obtiene un acero monofásico ferrítico, según muestra el diagrama Fe-Cr (ver Figura 2). Este elemento desempeña un papel dominante en conferir pasividad a los aceros inoxidables. El potencial crítico de picadura, E_{crit} , aumenta considerablemente a medida que se incrementa el contenido de cromo en la aleación por encima del 12%.

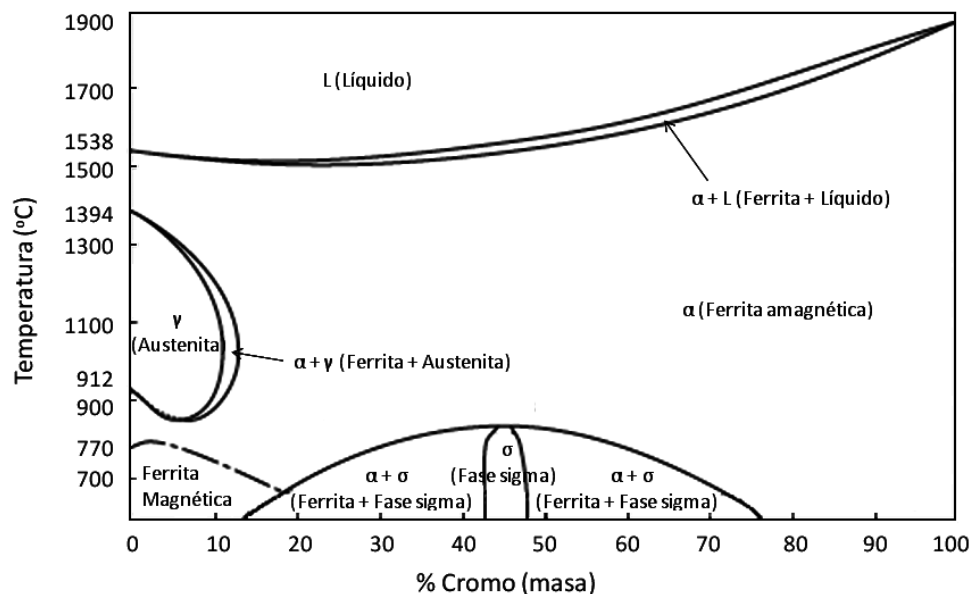


Figura 2. Diagrama de fases Fe-Cr.

En aleaciones con bajo contenido en cromo la capa pasiva es un óxido mixto de tipo espinela, mientras que contenidos de cromo superiores al 12% producen una capa pasiva con estructura de bicapa, amorfa: (1) con una capa interna rica en cromo (CrOOH , CrO_4^{2-} y Cr_2O_3) que depende del electrólito, del tiempo, del potencial de pasivación y de la existencia de iones agresivos en el electrolito, y (2) una capa externa rica en hierro y cromo formada por hidróxidos hidratados [9-11]. Esta capa pasiva, rica en cromo, es responsable de mantener la pasividad del acero inoxidable [12].

Un aumento del contenido de cromo en la aleación permite la formación de una capa pasiva más estable al mejorar su capacidad de repasivación, cuando en la solución están presentes iones agresivos como los cloruros.

A temperatura ambiente, por ejemplo, se puede mejorar la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones ternarias hierro-cromo-níquel aumentando el contenido de cromo del 10 al 25%. Una adición grande de cromo tiene poco efecto a temperaturas de 60–80 °C pero sí a 35 °C [13].

1.3.2 EFECTO DEL NÍQUEL

El níquel (CCC), debido a su carácter gammágeno, estabiliza la fase austenítica, ver Figura 3. Esto quiere decir que la adición de este elemento a una aleación con base hierro promueve un cambio en la estructura cristalina de los aceros inoxidables de una estructura CC (ferrita) a una estructura CCC (austenita). En consecuencia, la adición de ciertos porcentajes de níquel permite un mayor contenido de cromo en el acero, al contrarrestar el efecto alfégeno del cromo, y hace posible que las aleaciones Fe-Cr-Ni, en presencia de aleantes gammágenos como C, N, Cu, Mn, etc., presenten una estructura austenítica incluso a temperatura ambiente [14,15].

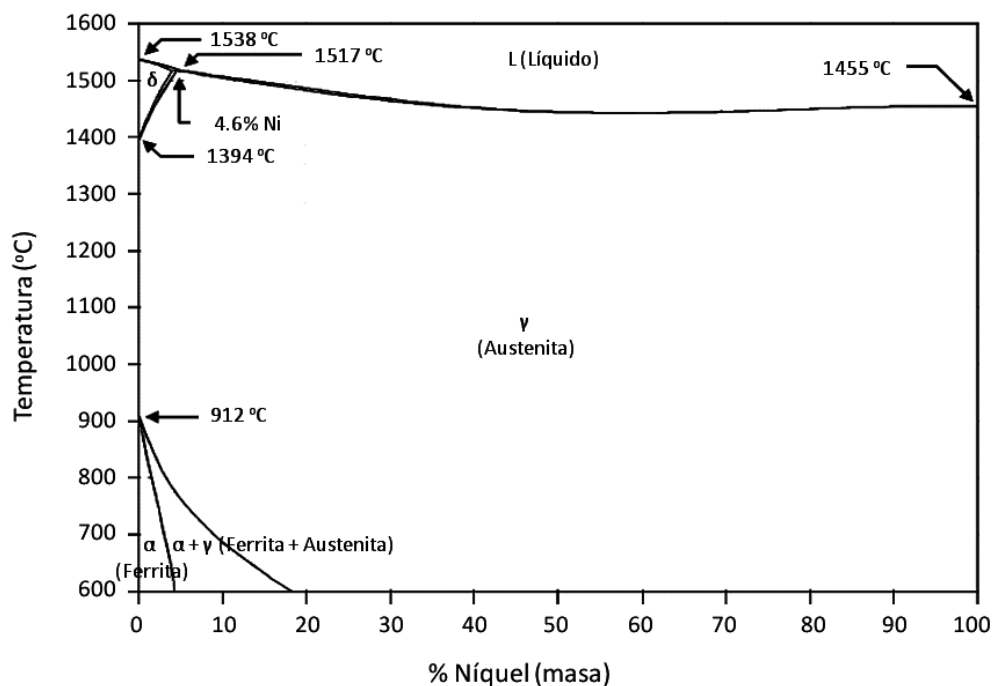


Figura 3. Diagrama de fases Fe-Ni.

La adición de níquel parece, en general, tener sólo un ligero efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión localizada [16]. La presencia de níquel, permite un contenido de cromo mayor y disminuye la solubilidad del carbono, aumentando la susceptibilidad a la corrosión intergranular por la precipitación de carburos de cromo [17]. El níquel mejora sustancialmente las propiedades mecánicas dando aceros inoxidables dúctiles y tenaces como consecuencia de la estructura CCC de la austenita. Este elemento cambia algunas propiedades físicas, haciendo al acero no magnético.

Los aceros inoxidables austeníticos proporcionan, por tanto, una muy buena combinación de resistencia a la corrosión y de propiedades mecánicas. Esto hace que sea, en general, el grupo más empleado en aplicaciones estructurales.

1.3.3 EFECTO DEL MANGANESO

El manganeso (CCC) es un elemento gammágeno que, principalmente, aumenta la estabilidad de la fase austenítica y, en tal estado, es un elemento que permite sustituir parcialmente al níquel. No obstante, no puede reemplazarlo totalmente ya que a partir ciertas concentraciones deja de estabilizar la fase γ [17]. Además, la solubilidad del cromo disminuye con el aumento del contenido en manganeso, pudiéndose presentar la precipitación de otras fases no deseadas.

El manganeso tiene un efecto sinérgico en la formación de inclusiones no metálicas del tipo sulfuro de manganeso (MnS) disminuyendo fuertemente la segregación de azufre por la formación de MnS. Estas inclusiones pueden actuar como zona preferencial de disolución del material, haciendo al mismo más sensible a la corrosión localizada en el entorno de dichas inclusiones [18].

1.3.4 EFECTO DEL MOLIBDENO

El molibdeno es un elemento de aleación alfégeno muy eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables en presencia de iones agresivos. Pequeños porcentajes de este elemento aleante minoritario pueden aumentar sustancialmente la resistencia a la corrosión localizada. El molibdeno, incluso en pequeñas cantidades, es efectivo pero sólo en presencia de cromo [19]. Los aceros inoxidables austeníticos contienen hasta un 7% de molibdeno, mientras que en los aceros inoxidables dúplex el contenido de molibdeno raramente excede el 3-4%.

El mecanismo por el que la adición de molibdeno mejora la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables no está completamente claro. El molibdeno no se ha encontrado en la capa pasiva. Se han propuesto diversas teorías: (1)

una hipótesis es que el molibdeno hexavalente (en forma de molibdato) actúa adsorbiéndose sobre la superficie, o mediante bloqueo de lugares activos donde el hidróxido no se puede formar durante la disolución activa. Esto conduce a que la actividad de estos lugares disminuye y se forma una capa salina uniforme rica en cromo (CrCl_3) sobre la superficie metálica en la región de potenciales próximos al E_{crit} que inhibe la disolución anódica de la aleación subyacente y, por tanto, suministra protección al sistema [20,21]; (2) otras teorías apuntan hacia una mejora de las propiedades catión-selectivo de la capa pasiva, reduciendo el flujo de vacantes catiónicas; (3) se ha sugerido, también, que el molibdeno contrarresta el efecto pernicioso del sulfuro de manganeso en los aceros inoxidable auténticos conteniendo azufre y manganeso, resultando en la formación de picaduras de un orden de magnitud inferior a aquellos que no contienen molibdeno [22]; y (4) otros investigadores han propuesto que el efecto beneficioso del molibdeno y wolframio se puede deber a una o a la combinación de más de una de las siguientes hipótesis [23]: (a) a un engrosamiento de la capa pasiva, (b) a la formación de una capa compacta que es menos hidrolizable y más fácilmente polimerizada que la capa pasiva existente, (c) al impedimento de la adsorción de iones cloruro sobre la superficie mediante el aumento de la afinidad del oxígeno, y (d) a la formación de una capa de óxido amorfo con estructura vítrea.

1.3.5 EFECTO DEL NITRÓGENO

El nitrógeno es un elemento fuertemente gammágeno. *Pawel y col.* [24] afirman que el papel del nitrógeno en la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable se puede relacionar con el enriquecimiento en cromo de la superficie de la aleación durante el proceso de disolución anódica. Se afirma que, debido a la afinidad del cromo por el nitrógeno, este último retrasa la difusión del cromo en la fase austenítica. Asimismo, el nitrógeno se acumula en la interfase metal/óxido durante el proceso de corrosión, reteniendo con él al cromo en la capa pasiva [24].

En los aceros inoxidable con nitrógeno, se cree que la mejora a la resistencia frente a la corrosión por picadura se debe a un efecto sinérgico entre el nitrógeno y el molibdeno sobre la estabilidad de la capa pasiva. Se ha sugerido que los aniones molibdato (MoO_4^{2-}) son responsables de la formación de una película superficial [25],

consistente en una capa externa y otra interna que favorecen el desarrollo de una capa interfacial compuesta, principalmente, por Cr_2O_3 que impide la penetración del ion cloruro. Sin embargo, los iones molibdato no son estables termodinámicamente en soluciones ácidas. La presencia de iones NHO_4^- , formados a partir del nitrógeno presente en la capa pasiva del acero, amortigua el pH local de la disolución y, de esta forma, favorece la formación de iones molibdato [26]. Esto sugiere que el efecto sinérgico entre el nitrógeno y el molibdeno se debe al enriquecimiento de molibdeno, níquel y cromo de la interfase capa pasiva-electrolito.

1.3.6 EFECTO DEL WOLFRAMIO

Bui y col. [23] atribuyeron el efecto beneficioso del wolframio en la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable, a la formación de trióxido de wolframio (WO_3) insoluble, que aumenta la estabilidad de la capa de óxido. Sin embargo, existen pocos resultados experimentales sobre esta conclusión. Se trata de un elemento alfégeno.

1.1 EL COSTE DE LA CORROSIÓN

Evaluaciones llevadas a cabo por comités de expertos en corrosión y protección contra la corrosión fijan las pérdidas anuales causadas por la corrosión en torno al 3,5% del producto interior bruto (PIB) de un país industrializado [27]. A partir de este dato, es fácil llegar a la conclusión de la elevadísima cuantía de los costes originados por corrosión, responsable de que gran parte de la producción mundial de acero se dedique a la reposición de las estructuras metálicas deterioradas, en torno a un 33% del total de la producción de acero [28].

Por una parte, la trascendencia de la corrosión desde los enfoques técnico y económico es enorme y, por otra, aparece como un fenómeno inevitable, en cierto sentido, al ser respuesta de los metales a una ley natural, a una imposición termodinámica, características ambas que parecen conducir de forma espontánea a la degradación del metal.

Sin dejar de ser cierto todo lo expuesto, también lo es el hecho de que los daños ocasionados por corrosión pueden reducirse y, a veces, incluso evitarse, utilizando métodos de protección rentables económicamente.

En el *Informe Hoar*, modelo del que parten todos los estudios sobre costes sociales de la corrosión, dado a conocer hace ya más de tres decenios [29], se estimaba que las pérdidas por corrosión ocasionadas en el sector de la construcción representaban el 18,3% del total, siendo superadas exclusivamente por las pérdidas atribuidas a los sectores del transporte y las aplicaciones marinas.

Admitiendo que los costes de la corrosión puedan ascender hasta un 3,5% del PIB, los debidos al sector de la construcción se situarían algo por encima del 0,6% de dicho índice. A título de ejemplo, estimaciones mucho más recientes cifran el coste de las reparaciones y sustituciones a causa de los deterioros provocados por corrosión en las estructuras de hormigón armado en España en 1.200 millones de euros anuales [28]. Por otra parte, los costes totales de la corrosión en los EE. UU. han pasado de $5,5 \times 10^9$ \$ en 1949 a $2,76 \times 10^{11}$ \$ en 2002 [30].

1.5 MECANISMOS DE CORROSIÓN

Exceptuando los fenómenos de oxidación a alta temperatura, todos los procesos de corrosión que tienen lugar a temperatura ambiente o moderada, incluso los que tienen lugar en medios gaseosos con componentes condensables, como la atmósfera, son de naturaleza electroquímica y necesitan la presencia de una solución conductora (electrólito), ocurriendo en la llamada celda de corrosión. Estas celdas se producen cuando, por ejemplo, dos metales diferentes se ponen en contacto entre sí, en presencia de un electrólito. Los metales entonces actúan como electrodos y una corriente eléctrica fluye entre ambos, llamada corriente de corrosión. Sin embargo, también es posible que estas celdas se formen en la superficie de un mismo y único metal. Pequeñas diferencias de composición química, en diferentes puntos o áreas, son suficientes para producirlas.

En cada celda (ver Figura 4), sea ésta producida por dos metales distintos ó dos diferentes áreas de la misma superficie de un metal, una zona es más “noble” que la

otra, es decir que una zona tiene un potencial eléctrico mayor que la otra y esa diferencia genera una corriente de corrosión. Cuanto mayor sea esa diferencia de potencial, mayor será la corriente y mayor resultará la corrosión [27]. A los electrodos que componen la celda se les denomina:

- *Ánodo*. Zona donde se produce una oxidación (disolución del metal), y la reacción química se produce con una pérdida de electrones.
- *Cátodo*. Zona donde se produce una reducción y la reacción química se produce con una ganancia de electrones.

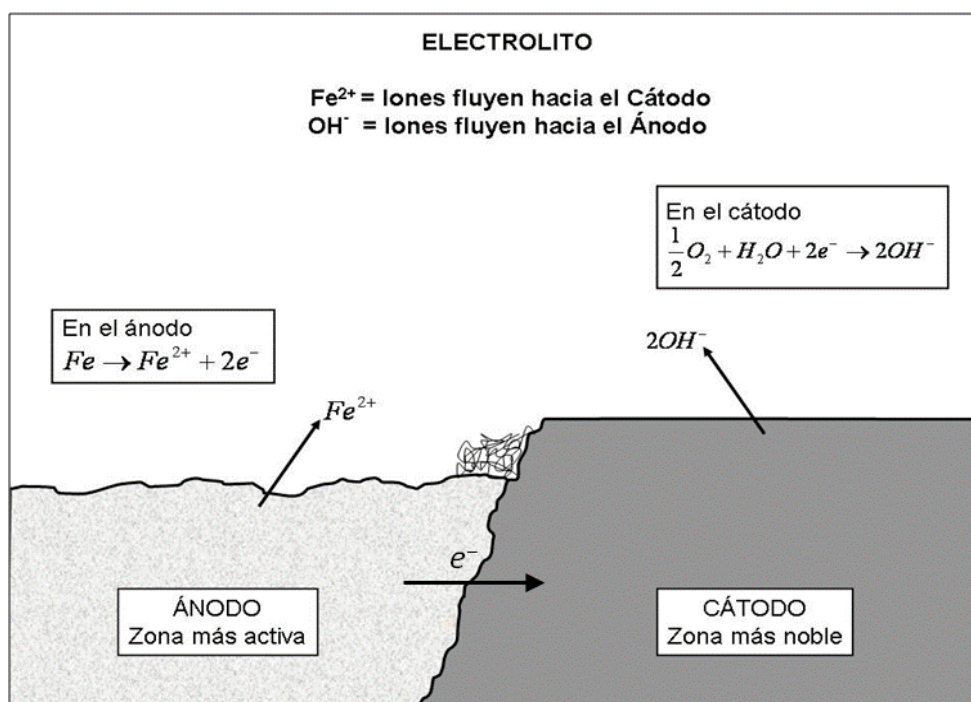
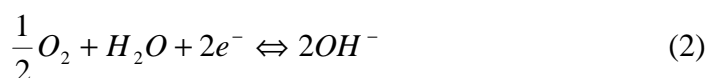


Figura 4. Ejemplo de un proceso de corrosión electroquímica del hierro.

Las semirreacciones parciales producto del proceso de corrosión que tiene lugar en los ánodos y cátodos locales pueden formularse como sigue:



La reacción (1) representa el proceso parcial anódico, de oxidación, o propiamente de corrosión. El material pasa del estado metálico al estado iónico. Las reacciones (2) y (3) representan el proceso parcial catódico y son necesarias para mantener la electroneutralidad de la materia, consumiendo los electrones liberados en la reacción (1). Son procesos de reducción, opuestos al proceso de oxidación. Aunque los procesos catódicos son específicos para cada sistema y pueden, por tanto, darse otros diferentes a los propuestos, la reducción del oxígeno disuelto en soluciones acuosas neutras o alcalinas y de protones en los medios ácidos son, con gran diferencia, los dos procesos catódicos más importantes en la naturaleza.

1.6 CONTROL TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LA CORROSIÓN

El fenómeno de corrosión implica el retorno de los elementos a su estado primitivo de mineral. La mayoría de los metales (son excepciones: Pt, Ag, Au, etc.) se encuentran en la naturaleza como minerales (óxidos, sulfatos, sulfuros, carbonatos, silicatos, etc.), formando menas. Es éste su estado de equilibrio de mínima energía. El hombre, mediante procesos metalúrgicos en los que les aporta energía, los reduce a su estado metálico (estado de oxidación cero) siendo éste un nivel de energía superior e inestable. Es por eso que los metales tienden a retornar a su estado natural en contacto con ciertos medios. Los productos de corrosión de metales en contacto con la atmósfera son las formas iniciales en que se encuentran en la naturaleza [31].

Los metales nobles permanecen inalterables en estas condiciones. Estos dos hechos confirman que la reacción de corrosión es un retorno a los estados de equilibrio (mínima energía), en que los elementos se encuentran en la naturaleza. Puede decirse, por lo tanto, que un metal en contacto con un medio determinado, a presión y temperatura determinadas, tendrá posibilidad de corroerse si a su reacción corresponde una variación de energía libre, $\Delta G < 0$. Si $\Delta G > 0$ en una determinada circunstancia, puede afirmarse que la reacción no se producirá y el metal permanecerá inalterado. Si $\Delta G < 0$ la reacción puede producirse, pero aún debemos analizar ciertas consideraciones cinéticas como la velocidad de esta reacción [27].

1.7 DIAGRAMAS DE *POURBAIX*

El estado de energía de un metal en una disolución electrolítica está fuertemente influenciado por el pH de la disolución y las características particulares del metal. Bajo estas consideraciones, *Pourbaix* desarrolló una forma sencilla de representar reacciones en un plano, tomando como coordenadas el potencial electroquímico y el pH y son denominados diagramas de *Pourbaix* o diagramas de estabilidad termodinámica. En estos diagramas, los parámetros potencial, E, y pH son mostrados en gráficas para los diversos equilibrios sobre coordenadas cartesianas normales con E como eje vertical u ordenadas y el pH como eje horizontal o abscisas. El diagrama tiene en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua. Debido a que existen varios equilibrios para cada metal considerado, solamente un metal puede ser representado claramente en un diagrama. Los datos de estos equilibrios contenidos en los diagramas E–pH se consideran de tal valor que estos han sido preparados para la mayoría de los metales en un atlas [32].

Las reacciones de reducción del hidrógeno y del oxígeno son importantes en el fenómeno de corrosión, por lo tanto, sus equilibrios están contenidos en el diagrama de *Pourbaix*.

El diagrama de *Pourbaix* para el hierro, según se muestra en la Figura 5, define zonas en las que las especies químicas pueden estar como sólidos insolubles (Fe, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃) y solubles, como iones (Fe²⁺ y Fe³⁺) [33]. Las zonas se dividen en zona de pasividad, zona de inmunidad y zona de corrosión.

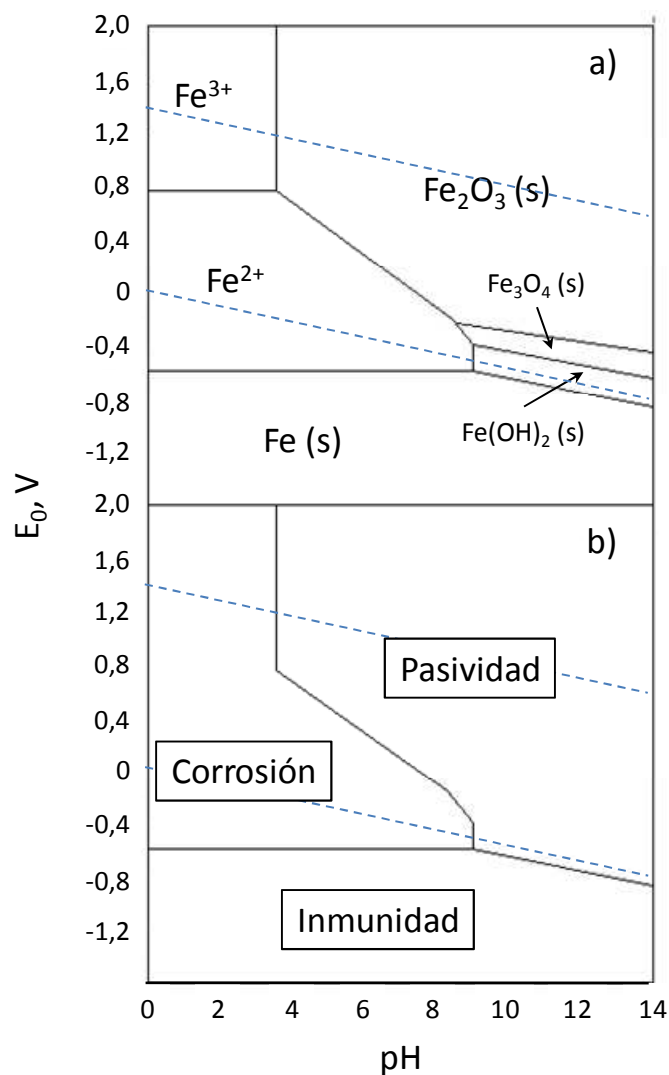


Figura 5. Diagrama de *Pourbaix* para el hierro, mostrando a) especies estables, y b) zonas de pasividad, inmunidad y corrosión.

Zona de pasividad. Los hidróxidos de hierro forman una capa protectora sobre la superficie del metal, que reduce su actividad química y, por lo tanto, su velocidad de corrosión, por ello se le denomina zona de pasividad.

Zona de inmunidad. En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable es el hierro metálico, por lo tanto, el metal es inmune y no sufre corrosión.

Zona de corrosión. Las especies estables del hierro se encuentran como iones, por lo tanto es una condición favorable para la disolución del metal.

1.8 CORROSIÓN POR PICADURA

El fenómeno de la corrosión por picadura es una forma localizada del fenómeno de corrosión, ya que el ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta (no suele superar más de 1 ó 2 mm² por cada picadura), profundizando hacia el interior del metal y formando pequeños túneles. Por ello, la corrosión por picadura representa una limitación importante en cuanto a la seguridad de muchas aleaciones empleadas en la industria y es considerada como una de las formas de corrosión más destructiva ya que en un caso extremo puede causar la perforación del material durante su uso, siendo causa habitual de fallo en servicio en la industria química [34].

Los aceros inoxidables presentan típicamente este tipo de ataque, ya que el fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión por su carácter pasivable, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva.

Además, estos fenómenos de ataque localizado tienen lugar en presencia de determinados aniones agresivos contenidos en el electrolito, entre los que se encuentran los iones Cl⁻, F⁻, I⁻, Br⁻ y ClO₃⁻. El más importante de todos ellos por su abundancia en la naturaleza es el ión cloruro, presente en aguas naturales y numerosos fluidos industriales [35].

Se han propuesto numerosas teorías para explicar el fenómeno de corrosión por picadura que tiene lugar en el acero inoxidable [16], aunque la mayoría de los investigadores coinciden en señalar su desarrollo en dos etapas fundamentales, una de nucleación y otra de propagación o crecimiento.

Hay varios factores que influyen en la iniciación de una picadura, como son la presencia de iones agresivos, defectos de la aleación, la preparación y/o el tratamiento superficial, la presencia de impurezas e inclusiones y la microestructura y composición del material [36]. Por lo tanto, la probabilidad de que se inicie la formación de picaduras en estos materiales aumenta con la rugosidad superficial del acero o con la presencia de inclusiones pero disminuye con la adición de molibdeno [21,37]. En especial, las

inclusiones de tipo sulfuro, mayoritariamente MnS suelen ser puntos preferenciales para la aparición de picaduras [38,39]. Otro de los posibles lugares de inicio de picaduras en estos aceros se relaciona con la formación de ferrita delta, fase de conocidos efectos negativos en la resistencia a la picadura [40].

En medios con presencia del ion cloruro, diversos estudios se han llevado a cabo con el objeto de determinar qué procesos conducen a la desestabilización de la capa pasiva por parte de dicho ion dando lugar, por tanto, a la formación de picaduras. Dentro de los modelos propuestos, son mayoritariamente aceptados los tres siguientes, que justifican bajo diferentes hipótesis la acción del ion cloruro en el inicio del ataque [41]:

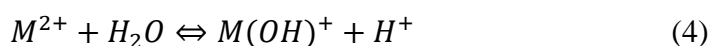
- i. La adsorción de cloruros en lugares de la superficie del acero energéticamente preferenciales conduce a la disolución local de la película de óxido pasivante.
- ii. La penetración de iones Cl^- a través de la capa pasiva, esto es, desde la interfase óxido-electrolito a la interfase óxido-metal, y la migración de cationes o de sus vacantes origina el debilitamiento de los enlaces de la capa protectora.
- iii. La presencia de defectos, tales como grietas y dislocaciones en la superficie del material, dan acceso directo a los cloruros a través de la capa de óxido protectora hacia el interior de la aleación base, provocando la ruptura de la misma.

No obstante, dichos modelos presentan ciertas limitaciones, como la dificultad para distinguir los cloruros adsorbidos sobre la superficie debido al pequeño espesor de la película de óxido y a la presencia de defectos estructurales. Por otra parte, el análisis del contenido en iones Cl^- de la capa pasiva conlleva cierta dificultad por ser bastante bajo, siendo mayoritariamente determinado un rango de valores entre 1 y 5% [42].

La fuerza impulsora de la corrosión por picadura es la rotura local de la capa pasiva en un área muy reducida, dando lugar a la formación de un par galvánico. La superficie despasivada actúa como zona anódica con respecto al resto, que se comporta como un cátodo. Puesto que las densidades de corriente anódica y catódica son iguales,

la diferencia de áreas hace que la densidad de corriente anódica sea superior a la catódica, lo que justifica las altas velocidades de disolución en el interior de la picadura.

Una vez iniciada la picadura, el ataque hacia el interior del material tiene lugar mediante un proceso autocatalítico como resultado de las condiciones electroquímicas existentes en el interior de la misma, diferentes de las de la superficie. Al producirse la reacción anódica, los cationes procedentes de la misma se incorporan al anolito (parte del electrolito más cercano al ánodo) contenido en el interior de la picadura, hidrolizándose a través de sucesivas reacciones del tipo (para metales divalentes):



Este proceso provoca una reducción local del pH en la cavidad. Dicha acidificación progresiva del ambiente en el interior de la picadura hace imposible su repasivación, de acuerdo con la zona de corrosión a valores de pH ácidos del diagrama de *Pourbaix* (ver Figura 5). De esta forma, son diferentes las reacciones catódicas que tienen lugar tanto en la superficie del material, donde la reducción se produce sobre las moléculas de oxígeno de acuerdo con la Ecuación (2); como en el interior de la picadura, donde son los protones los que sufren el proceso de reducción, de acuerdo con la reacción (3).

El proceso de corrosión por picadura que se produce en el acero inoxidable se muestra en la Figura 6. Puede observarse como los cationes Fe^{2+} formados como producto de la semirreacción anódica pasan al anolito y, junto con los aniones OH^- formados en el exterior de la picadura como producto de la semirreacción catódica de reducción del oxígeno disuelto en el electrolito, se forma una capa porosa de productos de corrosión sólidos de $Fe(OH)_2$ que cubre y aísla el interior de la cavidad, donde se está produciendo la hidrólisis ácida del catión Fe^{2+} . Debido al aumento en la concentración de protones, se produce una migración de los iones Cl^- al interior de la picadura con el objetivo de mantener la electroneutralidad. Estos hechos provocan, de acuerdo a lo expuesto, la imposibilidad de repasivación, continuando el ataque hacia el interior del metal.

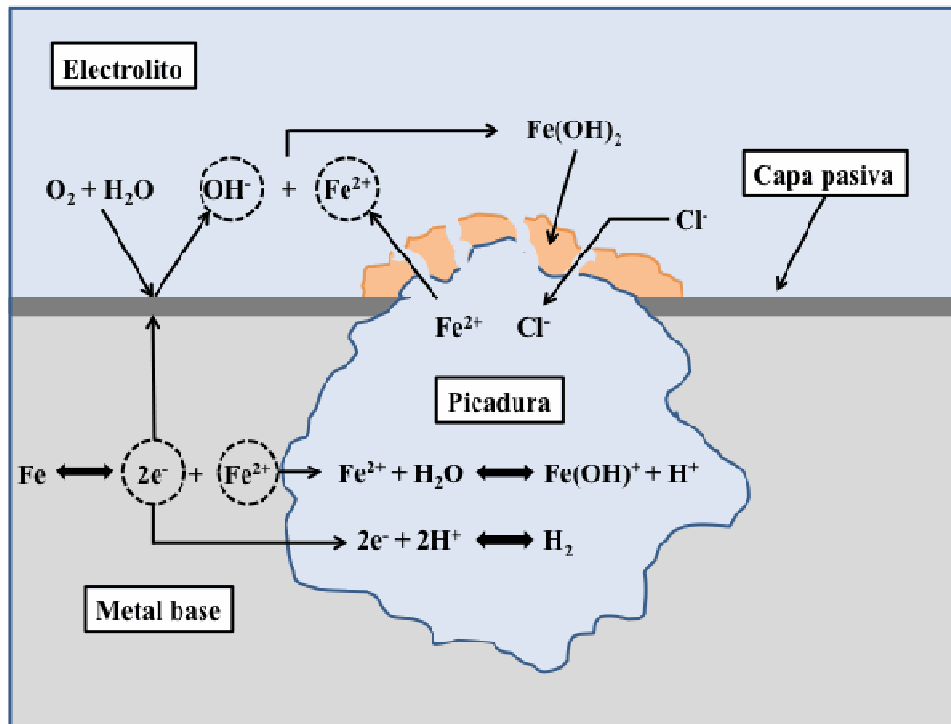


Figura 6. Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura en el acero inoxidable.

Con respecto a la etapa de propagación, son numerosos los autores que proponen que el crecimiento de las picaduras formadas en los metales pasivables en contacto con soluciones en presencia de iones cloruro tiene lugar en dos etapas consecutivas: una de carácter metaestable, y otra de carácter estable [37,43-45]. Ambas etapas están sometidas a un control por difusión.

El fenómeno de aparición de una picadura metaestable se caracteriza por un aumento repentino de la densidad de corriente por encima de la corriente de pasividad, debido a la rotura local de la capa pasiva que ocasiona la nucleación de la picadura, seguido de un posterior descenso de dicha corriente como consecuencia de la reposición de la capa protectora debido a un proceso de repasivación. La Figura 7 muestra un ejemplo típico de picaduras metaestables formadas en acero [46].

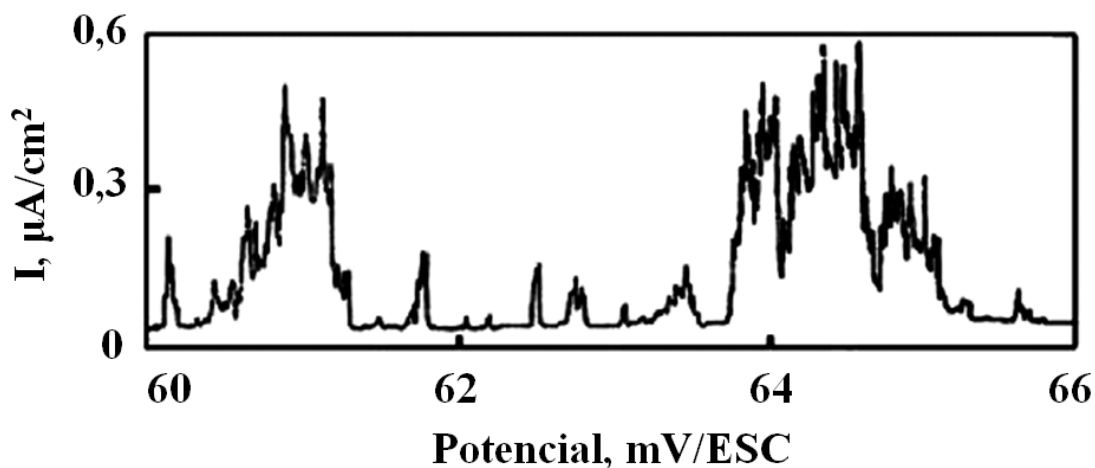


Figura 7. Fragmento de una curva de polarización donde pueden apreciarse picaduras metaestables en acero [46].

Desde el punto de vista del acero inoxidable, la formación de picaduras metaestables no es preocupante ya que no causan daño en el acero debido a la repasivación de éste. Sin embargo, desde el punto de vista de la corrosión localizada, el fenómeno tiene un gran interés debido a que el mecanismo de crecimiento de las picaduras estables en las etapas tempranas es idéntico al de las picaduras metaestables, estando la probabilidad de que se forme una picadura estable directamente relacionada con la formación y el tamaño de una picadura metaestable [47].

Pistorius y Burstein [48] estudiaron la formación de picaduras metaestables en acero inoxidable AISI 304 en solución de NaCl. Los autores concluyeron que el proceso difusivo que controla el crecimiento de este tipo de picaduras se debe a aquel que tiene lugar a través de una especie de película o membrana remanente de la capa pasiva sobre la boca de la picadura, lo suficientemente porosa como para permitir la difusión iónica entre el interior de la cavidad y el electrolito [37,49]. Por otro lado, la barrera de difusión que tiene lugar en el estado de crecimiento estable, la barrera de difusión es debida a la profundidad de la picadura, que permite mantener las condiciones necesarias para la continua disolución del metal [49].

1.9 NÚMERO EQUIVALENTE DE LA RESISTENCIA A LA FORMACIÓN DE PICADURAS (PREN)

Siendo bien conocido que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable puede incrementarse drásticamente por efecto de los elementos aleantes adicionados, puede decirse que una de las variables que más influyen en la resistencia al ataque por picadura de estos materiales es su composición química. En la práctica, el cromo, molibdeno y nitrógeno son los elementos que más favorecen la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables austeníticos [26,50]. Diversos autores han propuesto fórmulas empíricas para conocer, de forma aproximada, la influencia de cada elemento en la resistencia a la corrosión localizada, conocida en la literatura como índice PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). En trabajos previos *Truman* [51] estudió el fenómeno de la corrosión por picadura en gran número de aceros inoxidables en solución de NaCl y propuso la expresión siguiente:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (5)$$

donde %Cr, %Mo y %N son el contenido de estos elementos en la aleación en porcentaje en peso.

Herbsleb [52], al estudiar la corrosión localizada del acero inoxidable en solución de NaCl encontró que el coeficiente que afecta al nitrógeno en la Ecuación (5) debería ser mayor de 16, debido a que el nitrógeno se encuentra casi completamente disuelto en la fase austenítica, y a que la adición de nitrógeno a la aleación cambia los coeficientes de reparto del cromo y molibdeno y, en consecuencia, propuso la siguiente expresión:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 30\% \text{N} \quad (6)$$

La expresión de *Herbsleb* [52], Ecuación (6), refleja adecuadamente el comportamiento de los aceros inoxidables austeníticos. Sin embargo, esta expresión solo suministra información del efecto de los elementos aleantes que más favorecen la resistencia a la corrosión localizada: cromo, molibdeno y nitrógeno. No obstante, otros autores han propuesto incluir en el índice PREN el efecto de otros elementos aleantes presentes en el acero inoxidable. Un ejemplo es el de *Rondelli y col.* [53], quienes

propusieron una expresión que tiene en cuenta la influencia negativa del manganeso en la resistencia a la corrosión por picadura:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 30\% \text{N} - 1\% \text{Mn} \quad (7)$$

donde el coeficiente -1 , que afecta al manganeso, lo atribuyen a la influencia de este elemento.

En general, cuanto mayor es el índice PREN, mayor es la resistencia que presenta el acero inoxidable a la corrosión localizada [53-55]. Sin embargo, es necesario indicar que las Ecuaciones (5-7) se basan en ensayos acelerados de laboratorio realizados en condiciones experimentales “ideales”; por tanto, permiten realizar una estimación aproximada de la resistencia a la corrosión localizada de un acero inoxidable. La importancia de un determinado valor del índice PREN no debe ser sobrevalorada, ya que pequeñas diferencias en este índice carecen de importancia en la práctica. La Tabla I muestra, como ejemplo, la composición de algunos aceros inoxidables austeníticos que son ampliamente usados en la industria, junto con su composición básica y su valor del PREN [56].

Tabla I. Composición de algunos aceros inoxidables austeníticos de amplio uso industrial [56]. Balance hecho con Fe.

Grado UNS	AISI	Composición química típica, % en masa					
		Cr	Ni	Mo	N	C	PREN
S30400	304	19	9,3	—	—	$\leq 0,08$	19
S30403	304L	19	10	—	—	$\leq 0,03$	19
S31600	316	17	12	2,5	—	$\leq 0,08$	25
S31603	316L	17	12	2,5	—	$\leq 0,03$	25
S31653	316LN	17	12	2,5	0,13	$\leq 0,03$	29
S31700	317	19	13	3,5	—	$\leq 0,08$	31
S31703	317L	19	13	3,5	0,10	$\leq 0,03$	34
S31725	317LM	19	15,5	4,5	0,20	$\leq 0,03$	40
S31726	317LNM	18,5	15,5	4,5	0,15	$\leq 0,03$	38

UNS: Unified Numbering System

AISI: American Iron and Steel Institute

PREN: Número Equivalente de la Resistencia a la Formación de Picaduras, Ecuación (6)

1.10 TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADURA (CPT)

Para evaluar la resistencia de un metal pasivable al fenómeno de corrosión localizada por picadura, a parte de la composición del acero, la temperatura del medio es una variable relevante a tener en consideración. Así, estudios realizados sobre acero inoxidable en solución de NaCl demuestran que el aumento de la temperatura genera un descenso en el E_{crit} así como un aumento en la velocidad de corrosión y en la susceptibilidad de dicho material a presentar corrosión por picadura [57].

La temperatura crítica de picadura, CPT (*Critical Pitting Temperature*), es un concepto introducido por *Brighan* y *Tozer* [58,59], en 1972, para comparar aceros inoxidables que presentan elevada resistencia a la corrosión localizada. La escala que se utiliza es la temperatura, un concepto más familiar que el E_{crit} . Desde el punto de vista experimental, la norma ASTM G-48 [60] establece que para obtener la CPT ha de mantenerse el potencial constante y aumentar la temperatura del ensayo hasta definir el E_{crit} [61].

Alfonsson y *Qvafort* [62] estudiaron la relación existente entre la CPT y el índice PREN para varios aceros inoxidables en solución de NaCl utilizando curvas de polarización. La Figura 8 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos por dichos autores, observándose una relación lineal entre los parámetros CPT y PREN.

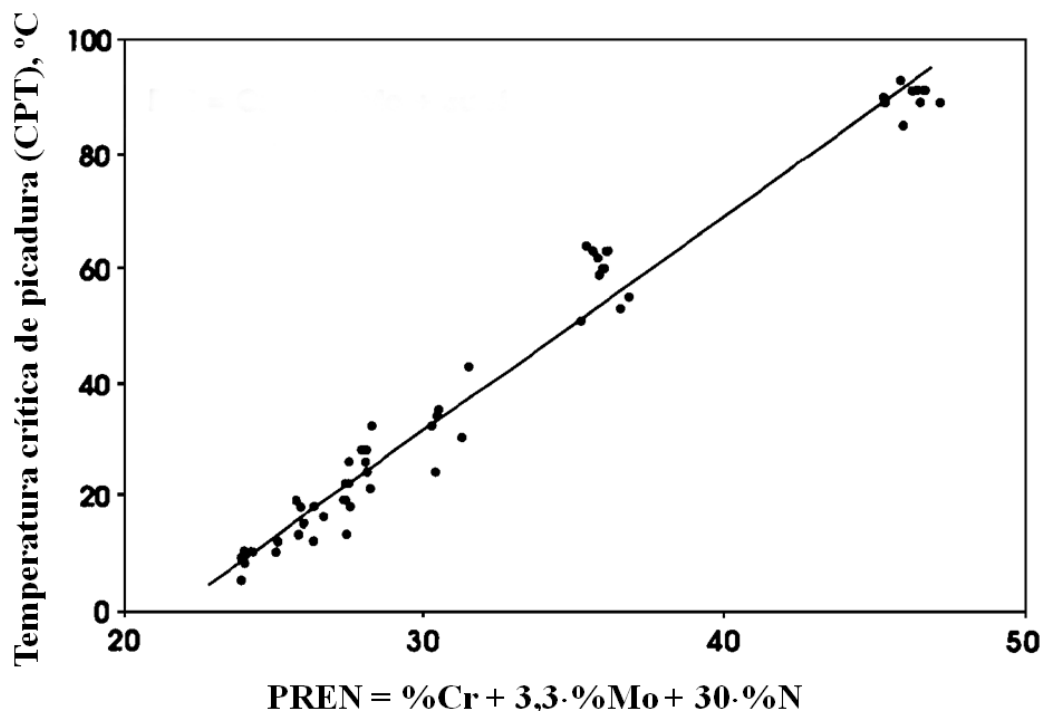


Figura 8. Variación de la temperatura crítica de picadura (CPT) con el índice de resistencia equivalente a la formación de picaduras (PREN) [62].

1.11 CORROSIÓN POR RESQUICIO

El fenómeno de corrosión por resquicio es un tipo particular y muy común de corrosión localizada que tiene lugar en superficies metálicas que presentan espacios confinados tales como uniones, intersticios, áreas de solape o zonas roscadas. En general, puede decirse que la corrosión por resquicio se origina como resultado de la existencia de regiones mal aireadas o en las que la renovación del medio corrosivo se encuentra de algún modo impedida por mecanismos de difusión que lo dificultan. Al igual que en el caso de la corrosión por picadura, la corrosión por resquicio tiene lugar sobre metales pasivables. Por tanto, los aceros inoxidable son susceptibles de sufrir esta forma de ataque localizado. La Figura 9 muestra de manera esquemática el proceso de corrosión por resquicio que se produce sobre el acero inoxidable. Puede observarse como el mecanismo es muy similar al que tiene lugar en el fenómeno de corrosión por picadura (ver Figura 6).

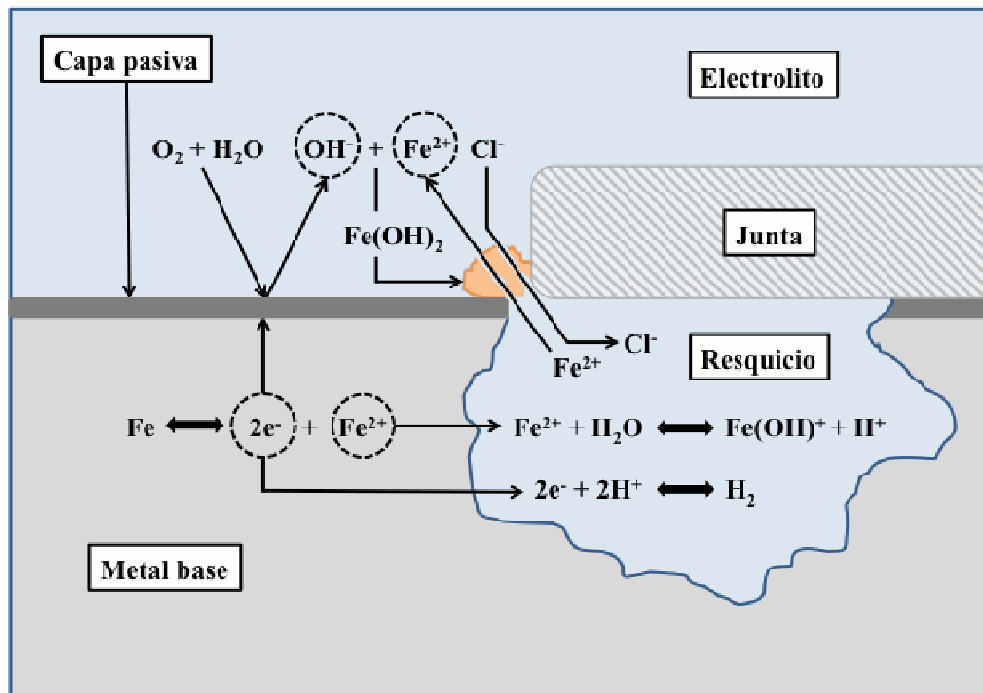


Figura 9. Representación esquemática del proceso de corrosión por resquicio en el acero inoxidable.

El proceso de corrosión por resquicio, como se ha indicado anteriormente, se produce en regiones con acceso restringido del oxígeno disuelto en el electrolito, creándose un gradiente entre el resquicio y la superficie no impedida, empobrecido y rico en O_2 , respectivamente. Se crea así una pila de aireación diferencial. En el resquicio el oxígeno termina por consumirse completamente, mientras que las zonas aireadas de la superficie del metal tienen fácil acceso al oxígeno, comportándose catódicamente frente al resquicio.

Los cationes Fe^{2+} liberados como resultado de la reacción anódica se hidrolizan de acuerdo a la Ecuación (4) aportando protones al anolito confinado en el interior del resquicio, provocando así la disminución en el valor de pH. Este aumento en la concentración de protones genera la migración de aniones cloruro hacia el interior del resquicio para mantener la electroneutralidad dentro del mismo. La acumulación de ambos en el interior del mismo crea un entorno lo suficientemente agresivo como para que se produzca la ruptura irreversible de la capa protectora, permitiendo la propagación de la corrosión localizada en el metal base.

1.12 ACERO COMO REFUERZO EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO (EHA)

Los morteros de cemento consisten en mezclas de cemento, arena y agua, en proporciones adecuadas. Cuando el cemento se amasa con agregados finos (arena) y agregados gruesos (grava), al material compuesto se le denomina hormigón. Las características principales del hormigón son que presenta una elevada resistencia a la compresión, así como una gran durabilidad frente a diversos ambientes. Por otro lado, resiste mal a la tracción y eso explica que, desde hace más de un siglo, se presente asociado a refuerzos de acero, constituyendo un material de construcción compuesto: el hormigón armado [28]. La ventaja de esta asociación es que se combinan la resistencia a la compresión del hormigón con la resistencia a la tracción del acero, ofreciendo unas propiedades excepcionales para el sector de la construcción.

La práctica de introducir barras de acero en una mezcla de cemento, agregados inertes de tamaño controlado y agua, para formar el hormigón armado, se inició en la segunda mitad del siglo pasado. Su empleo, en un comienzo, se destinó a pequeños proyectos. No obstante, tanto sus aplicaciones como su importancia crecieron a medida que se fueron descubriendo y apreciando sus propiedades [63].

Desde el punto de vista electroquímico, las armaduras en el hormigón se encuentran en un medio altamente alcalino, de $\text{pH} \geq 12.6$ [63,64], que garantiza la pasividad de las mismas y, con ello, se alarga la vida útil en servicio, en la mayoría de los casos.

En principio, la solución acuosa contenida en los poros del cemento tras el proceso de hidratación del mismo, contiene hidróxidos y sulfatos de calcio, sodio y potasio, pero los iones sulfato precipitan rápidamente para formar el sulfoaluminato de calcio hidratado, muy poco soluble [63]. El líquido se concentra progresivamente en los hidróxidos de sodio y potasio y, como se eleva el pH, la concentración de iones calcio disminuye, de acuerdo con el producto de solubilidad del Ca(OH)_2 . Este proceso tiene como consecuencia que, después de unas semanas de hidratación, se alcancen frecuentemente valores de $\text{pH} \geq 13$ en pastas de cemento con las relaciones agua/cemento usuales en la práctica [63,64]. Sin embargo, los procesos físico-químicos de lixiviación,

dilución, difusión y precipitación pueden provocar el descenso del pH hasta 12.6, valor al que resulta tamponado por el Ca(OH)_2 difícilmente soluble y que puede formarse a partir del componente mayoritario del cemento *Portland*, el CaO (reserva alcalina). Estas ideas se ven apoyadas por el hecho de que se haya encontrado que los cementos con elevados contenidos en álcalis proporcionen una mayor protección a las armaduras expuestas durante largos periodos de tiempo en medios que contienen iones cloruro [63], siendo conocido que el umbral admisible de cloruros crece con la relación OH^-/Cl^- [65].

En el pH propio del hormigón, como puede observarse en el diagrama de *Pourbaix* para el hierro (ver Figura 5), los estados posibles en los que puede encontrarse el acero son el de inmunidad o el de pasivación, si bien el normal, al potencial que exhiben las armaduras es este último.

Además de esta protección de tipo electroquímico basada en fundamentos termodinámicos, el hormigón proporciona a las armaduras una protección adicional de carácter cinético, actuando como barrera física entre las armaduras y los agentes agresivos externos, limitando el acceso de agua, oxígeno, cloruros y otras sustancias que puedan desencadenar procesos de corrosión.

1.13 CORROSIÓN DE LA ARMADURA: CAUSAS DESENCADENANTES Y CONDICIONANTES DEL ATAQUE

Pese a las características expuestas anteriormente, resulta conocido que se dan en la práctica condiciones tales que provocan el paso de las armaduras del estado pasivo al estado activo, incidiendo desfavorablemente sobre la durabilidad de las estructuras de hormigón armado. Los requisitos básicos para que tenga lugar dicho proceso son:

1. La presencia de iones despasivantes en cantidad suficiente para romper localmente las películas de óxido submicroscópicas y continuas a las que se atribuye la pasivación, desencadenando la corrosión localizada en forma de picaduras [66,67]. Esta posibilidad se debe esencialmente a los cloruros, bien sean añadidos voluntariamente al hormigón como aditivos (acelerante del fraguado), o

para provocar el deshielo en las redes viarias de zonas frías, o bien porque los contenga el medio ambiente y penetren desde el exterior por difusión, como ocurre, por ejemplo, en estructuras situadas en zonas costeras.

2. El descenso del pH del hormigón por debajo de un valor crítico, no bien definido, que algunos autores sitúan en valores de pH cercanos a 9 [28,68,69]. Esta posibilidad deriva de la actuación de los constituyentes ácidos del medio sobre el hormigón, principalmente del CO₂ atmosférico, que provoca el proceso de carbonatación. La reacción del dióxido de carbono con las sustancias alcalinas de la solución contenida en los poros y los compuestos hidratados del cemento produce el descenso del pH del hormigón. La profundidad de la capa carbonatada es función de numerosas variables, en especial de la porosidad del hormigón, de forma que los hormigones densos, de gran compacidad, resultan prácticamente incarbonatables [70].

La superación de un cierto umbral de concentración de cloruros, posiblemente variable en función de las características del hormigón, armaduras, medio ambiente, y la carbonatación del hormigón son los factores necesarios o desencadenantes de la corrosión de armaduras (si se exceptúan casos muy excepcionales como los provocados por corrientes vagabundas). En el supuesto de que se dé al menos uno de de estos factores imprescindibles, la peligrosidad del fenómeno viene condicionada por otros factores que, por sí solos, son incapaces de provocar la corrosión pero que controlan, en cambio, su cinética. Tales factores condicionantes son la disponibilidad de oxígeno para el desarrollo del proceso parcial catódico, el grado de humectación, los ciclos de temperatura, la resistividad y los aditivos del hormigón, entre los más importantes. La Figura 10 representa un esquema de los principales factores desencadenantes de los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado, EHA.

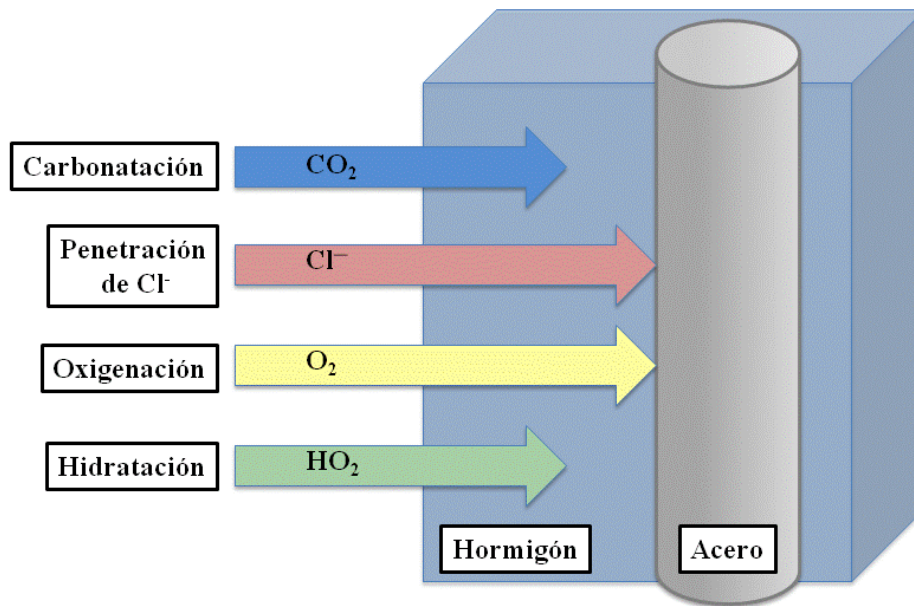


Figura 10. Importancia de la capa de hormigón en la protección de la armadura.

Como resultado de los procesos de corrosión en las armaduras de acero, la herrumbre ocupa un volumen hasta 6-7 veces mayor que el metal original, generando, por tanto, fuerzas de fractura en el hormigón. Estas fuerzas pueden llegar a superar el límite de resistencia a tensión del mismo causando su rotura, debilitando así la estructura y dejando a la armadura sin protección de cara a mayores procesos de corrosión. Como consecuencia de esto, situaciones realmente peligrosas pueden llegar a tener lugar, las cuales pueden ocasionar el fallo total de la estructura.

1.14 VIDA ÚTIL DE LAS ARMADURAS EN LAS EHA

La vida útil o también denominada vida en servicio de las armaduras de hormigón, depende en gran medida de la agresividad del medio en el que se encuentra situada así como de los agentes externos y cargas a las que está sometida la estructura.

En el diagrama de *Tuutti* de la Figura 11 se pueden diferenciar dos zonas claramente definidas, una correspondiente a los primeros estadios de corrosión, denominada “periodo de iniciación”, donde la presencia de iones Cl^- y procesos de carbonatación favorecen la despasivación y disminución del pH del sistema acero-

hormigón, y la segunda conocida como “periodo de propagación” en la cual el proceso de corrosión se acelera de forma progresiva y en la que intervienen de manera crítica la presencia de agua y oxígeno, así como la temperatura [71].

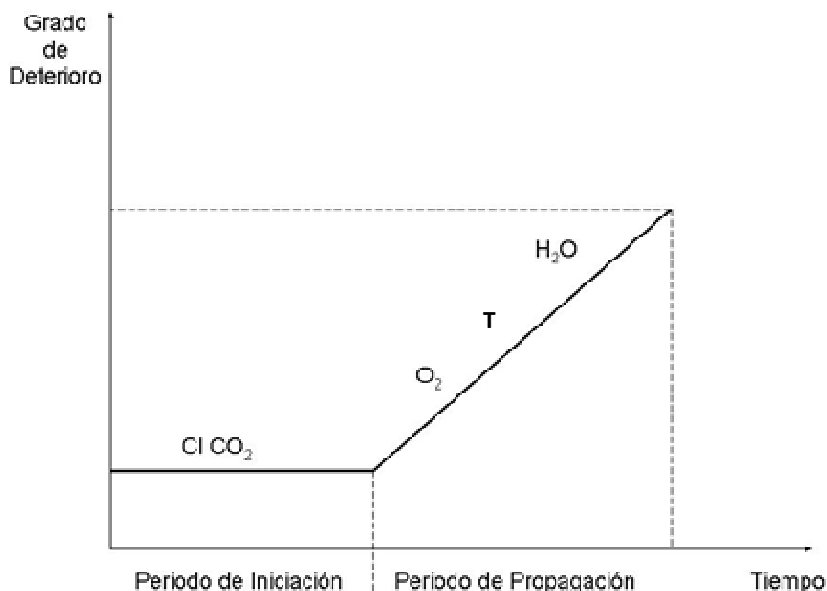


Figura 11. Diagrama de *Tuutti* en el que se representa la vida útil de las armaduras de hormigón en un medio agresivo [71].

1.15 ALTERNATIVAS FRENTE A LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN EN LAS EHA

Son varias las alternativas posibles a la hora de combatir los procesos de corrosión en las estructuras de hormigón armado (EHA) que han sido utilizadas hasta el momento. Desde métodos electroquímicos de rehabilitación como la protección catódica, la realcalinización electroquímica y la extracción electroquímica de cloruros, al uso de inhibidores de corrosión o, incluso, la utilización de materiales alternativos con mayor resistencia a la corrosión como refuerzo.

Dentro de los métodos electroquímicos de rehabilitación utilizados, la protección catódica es, con mucho, la técnica más antigua y la única que se ha mostrado en la práctica capaz de detener la corrosión en EHA carbonatadas o contaminadas con

cloruros, cualquiera que sea el grado de contaminación de la estructura con estos iones. Este procedimiento tiene como fundamento la polarización, a potenciales más negativos, de la superficie metálica hasta alcanzar un grado de polarización, en el cual se acepta que dicha superficie metálica es inmune a la corrosión. El desplazamiento del potencial en dirección negativa puede conseguirse uniendo la estructura a proteger a un metal o aleación de potencial suficientemente bajo, o al polo negativo de una fuente de corriente continua. En el primer caso, conocido como *ánodo de sacrificio*, el metal o aleación de potencial muy negativo actuará como ánodo en el par galvánico formado con la estructura, forzándola a comportarse como cátodo, protegiéndola contra la corrosión a expensas de su “sacrificio”. Cuando se recurre a una fuente de corriente externa el método se denomina: protección catódica por corriente impresa. La Figura 12 muestra esquemáticamente el proceso de protección catódica mediante la utilización de ánodos de sacrificio.

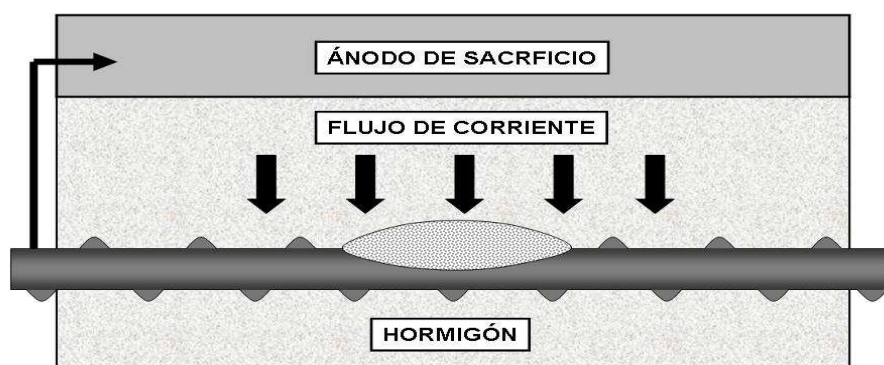


Figura 12. Diseño de protección frente a la corrosión en armaduras de hormigón mediante ánodos de sacrificio.

El empleo de inhibidores de corrosión las EHA sólo resulta justificable en medios de agresividades elevadas, en los que sea de temer el desencadenamiento de la corrosión de las armaduras en estado activo para tiempos sustancialmente inferiores a la vida en servicio requerida a las estructuras. En estos casos la acción de inhibidores de corrosión al agua de amasado representa uno de los procedimientos más cómodos, sugestivos y económicos de prevenir los deterioros generados por la corrosión de armaduras.

El galvanizado de las armaduras de acero embebidas en hormigón es uno de los métodos empleados en la actualidad para evitar su corrosión. Esta técnica, cuya primera aplicación práctica para proteger los refuerzos de las estructuras de hormigón armado data de 1931 [72], protege al acero de dos formas, cuya efectividad puede verse limitada en algunas circunstancias:

1. El zinc actúa como ánodo de sacrificio en caso de corrosión. Esta función se ve limitada, cuando existen elevadas velocidades de corrosión, por el pequeño espesor de la capa de galvanizado (60-100 μm).
2. Siempre que el pH de la solución de los poros esté comprendido entre 12 y 13,4 se forma sobre la superficie una capa delgada y compacta de hidroxincato cálcico, $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que lo pasiva [73], evitando la corrosión de las armaduras. Sin embargo, si el pH de la disolución de los poros es mayor que 13,4 el zinc se encuentra en estado activo y sufre corrosión generalizada, y si desciende entre 11 y 12 lo recubre una capa de monóxido de zinc, ZnO , porosa y poco adherente que es incapaz de protegerlo [28].

Por tanto, pese a que el galvanizado de las armaduras supone una disminución de la corrosión de las armaduras en medios contaminados con cloruros, la protección que ofrece puede no ser suficiente para garantizar la vida en servicio prevista para las estructuras cuando hay cloruros en el medio. Adicionalmente, la posibilidad de formación de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como producto de corrosión del zinc hace que, debido al aumento de volumen que representa, la corrosión del acero galvanizado pueda generar tensiones en el hormigón iguales o mayores que aquellas a las que da lugar la del acero desnudo [74].

Por último, la utilización del acero inoxidable como material de refuerzo se ha convertido en una alternativa prometedora a la hora de mantener libres de corrosión las estructuras de hormigón armado [69,75-82].

1.16 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

En general, cualquier constituyente de una fase cuya presencia no es esencial para que suceda un proceso electroquímico, pero que produce un retardo del mismo, al modificar el estado superficial metálico, se denomina inhibidor [83].

El fenómeno de la corrosión metálica constituye un aspecto fundamental en la sociedad actual, basado en el empleo de los materiales metálicos en una proporción nunca utilizada hasta ahora. De entre los diversos procedimientos que se emplean para evitar el deterioro metálico, los inhibidores de corrosión constituyen uno de los métodos más eficaces y económicos para la protección de los metales frente al ataque del medio agresivo en el que se utilizan y también de los más empleados, junto con las pinturas y las aleaciones resistentes a la corrosión.

Aparte de los beneficios indirectos que se pueden derivar del correcto empleo de los inhibidores, cabe destacar como principales beneficios directos, comunes por otra parte a cualquier método eficaz de protección contra la corrosión, los siguientes:

- Reducen sustancialmente las pérdidas por corrosión
- En ocasiones, permiten la utilización de aleaciones más económicas
- Aumentan la vida útil en servicio de las instalaciones y equipos

1.16.1 CLASIFICACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN

En principio, la inhibición puede aplicarse a cualquier proceso de corrosión y existe un número muy amplio de sustancias capaces de actuar como inhibidores. Inicialmente los inhibidores solían ser sustancias químicas naturales [84], luego comenzaron a emplearse distintos productos químicos y, más recientemente, al comprobar que varios grupos funcionales de la química orgánica poseían propiedades inhibidoras, se descubrió una fuente inagotable de inhibidores potenciales y, dado que es frecuente que exista una relación entre la estructura y las características inhibidoras, es posible, actualmente, recurrir a la utilización de productos químicos sintéticos y

realizar un diseño específico de inhibidores mediante la utilización de modelos matemáticos.

Este hecho hace que los inhibidores de corrosión hayan difundido su uso en un número ilimitado. Su clasificación puede realizarse según ciertos criterios muy diferentes: la composición, el mecanismo de actuación, por el medio agresivo al que se aplican, de acuerdo al proceso parcial de corrosión sobre el que actúan, etc. De acuerdo con éste último criterio, es posible clasificar los inhibidores de corrosión en los siguientes grupos:

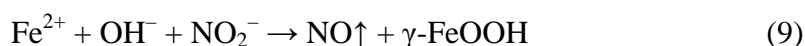
- a) Inhibidores anódicos. Actúan sobre la semirreacción anódica, formando una capa protectora de óxido sobre la superficie metálica, o completando la que existe ya naturalmente. Se trata, por tanto, de inhibidores pasivantes y se encuentran entre los más eficaces. Pese a esto, llevan aparejado el riesgo de que una dosificación insuficiente resulte incapaz de promover una reacción catódica suficientemente activa, en todos los lugares de la superficie metálica, para que se supere la corriente crítica de pasivación, i_{cp} . En consecuencia, no queda asegurada la estabilidad del estado pasivo y pueden desencadenarse fenómenos de corrosión localizada.
- b) Inhibidores catódicos. Reducen el ataque porque polarizan el proceso parcial catódico, bien porque impiden la recombinación del hidrógeno atómico a molecular como los compuestos de As, Bi y Sb empleados en baños de decapado, bien porque precipitan en las áreas catódicas como los carbonatos de Ca o los hidróxidos de Zn o Mg, o porque captan el oxígeno preciso para el proceso catódico de forma que éste pase a formar parte de un producto no corrosivo o se convierta en agua. Los inhibidores más comunes de este tipo son la hidracina y los sulfitos.
- c) Inhibidores mixtos. Son capaces de actuar sobre ambos procesos parciales, como es el caso del bicarbonato cálcico, capaz de formar carbonato de hierro sobre los ánodos e hidróxido cálcico sobre los cátodos.

1.16.2 INHIBIDORES DE CORROSIÓN UTILIZADOS EN LAS EHA

Se ha sugerido el empleo de numerosos inhibidores de corrosión en las EHA, aunque solo un pequeño grupo de ellos ha sido estudiado con cierta profundidad [28]. Las necesidades de alcanzar la protección sin detrimento de las propiedades físicas y mecánicas del hormigón, de mantener la eficacia en un medio de tan elevada alcalinidad y de lograr una solubilidad adecuada en una solución saturada de iones Ca^{2+} , restringen enormemente las posibilidades.

Dentro de la cantidad de diferentes inhibidores que se han mostrado eficaces frente a los procesos de corrosión, puede admitirse que sólo los nitritos se comportan como inhibidores eficaces en las EHA, siendo los únicos cuyo uso se ha difundido en la práctica [83].

Los nitritos, bien en su forma de sal cálcica o sódica, son inhibidores anódicos. Su mecanismo de actuación se basa en la reacción competitiva con los iones Cl^- por los cationes ferrosos en el ánodo formando una capa pasivante estable según las siguientes posibilidades:



Estas reacciones son muchas más rápidas que la captura de los iones Fe^{2+} por los cloruros mediante la formación de complejos. De esta forma, los nitritos ayudan a la formación de una capa pasivante estable, incluso en presencia de iones Cl^- , siendo el $\gamma\text{-FeOOH}$ el óxido más estable en presencia de los iones cloruro [85,86]. Como el espesor de las capas pasivantes es de unos pocos nanómetros (menos de 10 nm) [11,87], el consumo de inhibidor es tan pequeño que el mecanismo sugerido no entra en contradicción con la permanencia del efecto protector de los nitritos durante periodos prolongados de tiempo, comprobada por diversos investigadores [28].

1.17 ACERO INOXIDABLE COMO MATERIAL DE REFUERZO EN LAS EHA

El acero inoxidable posee numerosas características que lo hacen un material excelente para un amplio campo de aplicaciones dentro del mundo de la construcción. Su alta resistencia a la corrosión y sus buenas propiedades mecánicas hacen posible la existencia de estructuras más duraderas.

El consumo anual de acero inoxidable se ha incrementado en un valor del 5% en los últimos 20 años, superando el crecimiento con respecto a otros materiales. Se estima que en el año 2006, aproximadamente 4 millones de toneladas de acero inoxidable se destinaron a aplicaciones relacionadas con el sector de la construcción en todo el mundo, suponiendo el 14% de la cantidad total consumida de este material.

Pese a su elevado coste inicial, la principal ventaja del uso del acero inoxidable es que supone una solución muy económica a largo plazo. Cuando la corrosión aparece en las estructuras de hormigón armado, el coste de la reparación puede llegar a ser extremadamente elevado o, en el peor de los casos, puede conllevar la demolición de la estructura por no tener solución.

Sólo los aceros inoxidables austeníticos y dúplex son recomendados para su utilización como material de refuerzo en el hormigón debido a su alta resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables de tipo martensítico y ferrítico ofrecen menor protección. Por otro lado, la diferencia de precio entre estos y los aceros inoxidables de tipo austenítico y dúplex no es significativa.

El acero inoxidable austenítico es el más utilizado y es conocida su resistencia a la corrosión en hormigón con gran contenido de cloruros; su tolerancia a los cloruros es de cinco a diez veces superior a la del acero al carbono [88,89]. Sin embargo, el níquel es uno de los elementos aleantes de estos materiales que hace que su precio sea significativamente alto. La fluctuación de su precio en el mercado, que se ha elevado en un 79% en los últimos cinco años, llegando a alcanzar un máximo histórico de aproximadamente 38.000€/t en el año 2007 [90], ha dado lugar a una nueva línea de investigación en el campo de los aceros inoxidables. Con el interés de llegar a obtener aceros inoxidables austeníticos con un coste económico sensiblemente menor que el de

los tradicionales, el contenido en níquel es parcialmente reemplazado por otros elementos, tratando de conservar las propiedades tanto mecánicas como frente a los fenómenos de corrosión, de los aquellos comúnmente utilizados hasta el momento.

Los aceros inoxidableables con bajo contenido en níquel exhiben unas propiedades muy atractivas comparadas con los austeníticos tradicionales, tales como buena resistencia a la corrosión, altos niveles de dureza y ductilidad y una tendencia menor a la corrosión intergranular [91]. Los aceros inoxidableables con bajo contenido en níquel pueden estar aleados con altas cantidades de nitrógeno y, de esta manera, presentar una estructura bifásica bien equilibrada: desde un 40% ferrita (fase α) — 60% austenita (fase γ) hasta un 60% α — 40% γ . En su producción, la adición de manganeso aumenta la solubilidad del nitrógeno en la mezcla fundida o colada, retardando significativamente la tendencia a la precipitación de nitruros, como por ejemplo, el nitruro de cromo, Cr_2N [90].

2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Pese a la estabilidad que el acero al carbono, material utilizado tradicionalmente como refuerzo en las estructuras de hormigón armado, EHA, presenta cuando está embebido en hormigón debido a las condiciones altamente alcalinas que éste proporciona, es conocido que determinados factores son capaces de reducir o, incluso, eliminar dicha estabilidad con el consiguiente perjuicio sobre la durabilidad de la estructura en su conjunto. Tales factores son, principalmente, la presencia de iones despasivantes como los iones cloruro, y el fenómeno de carbonatación, mediante el cual el CO_2 atmosférico reacciona con las sustancias alcalinas de la solución contenida en los poros dando como resultado un descenso del pH hasta valores en los que el acero al carbono se sitúa en la zona de corrosión del diagrama de *Pourbaix*.

Diversas son las alternativas que han sido utilizadas como posible solución al fenómeno de corrosión en las EHA. El proceso de galvanizado sobre la armadura hace que el acero al carbono incremente su resistencia a la corrosión en medios contaminados con NaCl, aunque tan solo durante un tiempo muy limitado. El uso de recubrimientos de base epoxídica sobre las armaduras hace que la adhesión entre el metal y el hormigón se debilite, además de ser incapaz de proteger de la corrosión al acero al carbono en un medio con una alta presencia de iones cloruro. Otras opciones, como la aplicación de recubrimientos hidrófobos sobre la superficie del hormigón, la adición de inhibidores de corrosión, la extracción electroquímica de iones cloruro o la realcalinización de las EHA que han perdido su pasividad han mostrado también inconvenientes. Así, la protección catódica y el uso de refuerzos de acero inoxidable parecen ser los únicos métodos cuya eficacia protectora parece probada. La protección catódica, durante largos periodos de tiempo, supone una alternativa extremadamente cara puesto que necesita de un control continuo por parte de personal especializado. Es por tanto, que el estudio tanto de las ventajas como de los inconvenientes de las armaduras de acero inoxidable resulta de gran interés.

Es conocido que las exigencias requeridas a los materiales metálicos son cada vez mayores. Ello obliga al desarrollo de nuevas aleaciones que satisfagan dichas exigencias. En la actualidad, existen en el mercado gran cantidad de aceros inoxidables capaces de resistir las condiciones más adversas sin sufrir corrosión localizada. Hasta el

momento, en el sector de la construcción, los aceros inoxidable que han sido estudiados de manera más amplia han sido los austeníticos de mayor uso comercial, AISI 304 y AISI 316. Ambos han mostrado poseer una excelente resistencia frente a la corrosión tanto en matrices de hormigón como en solución sintética simulando la contenida en los poros del hormigón. No obstante, la falta de estabilidad en el precio de alguno de sus aleantes, especialmente el níquel, ha convertido al producto final en una alternativa de costes muy elevados.

A pesar del avance espectacular que ha tenido lugar en los últimos años en el campo de los aceros inoxidable, las técnicas electroquímicas continúan suponiendo un ensayo acelerado de laboratorio eficaz, que permiten comparar el comportamiento frente a la corrosión de los diferentes metales y aleaciones pasivos. Los ensayos electroquímicos presentan la ventaja de poseer una gran sensibilidad, son fáciles de realizar, presentan una elevada reproducibilidad y rapidez en la obtención de resultados y, finalmente, son fáciles de interpretar.

El objetivo principal perseguido en la presente investigación, es estudiar la resistencia a la corrosión de un nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel, ACX 060, con aproximadamente la mitad del contenido del comercial AISI 304. Para ello se estudió el comportamiento del material en solución sintética simulando diferentes medios:

1. Solución saturada de Ca(OH)_2 que simula las condiciones de composición y pH presentes en los poros de las estructuras de hormigón reales. A esta solución se le añadieron distintas concentraciones de NaCl con el objetivo de estudiar la influencia de los iones cloruro sobre la resistencia frente a la corrosión por picadura del ACX 060.
2. Solución saturada de Ca(OH)_2 sometida a carbonatación para simular las condiciones de composición y pH presentes en los poros de las estructuras de hormigón reales que han sufrido un proceso de carbonatación. A esta solución se le añadieron distintas concentraciones de NaCl con el objetivo de estudiar tanto la influencia del proceso de carbonatación como el efecto conjunto de la carbonatación y la presencia de iones despasivantes sobre la resistencia frente a la corrosión por picadura del ACX 060.

Otro de los objetivos de la presente investigación fue el estudio del NaNO_2 como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable ACX 060. Se utilizó una solución acuosa saturada de Ca(OH)_2 sobre la que se llevó a cabo un proceso de carbonatación y posteriormente se le añadió NaCl en una concentración fija en masa igual al 3,0%, con el fin de aproximarse lo más posible a las condiciones reales que este tipo de estructuras encuentran durante su vida en servicio en ambientes con agentes corrosivos. A la solución de Ca(OH)_2 carbonatada y en presencia de iones cloruro se le incorporaron distintas cantidades de NaNO_2 con el objeto de variar la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ y poder así determinar un umbral de concentración de inhibidor para la correcta protección frente a la corrosión de los materiales estudiados.

Estos estudios fueron igualmente realizados para el acero inoxidable AISI 304 (acero inoxidable austenítico más ampliamente utilizado en el sector de la construcción) y para el acero al carbono (material utilizado tradicionalmente como refuerzo en las EHA) con fines comparativos.

Las técnicas electroquímicas, tanto de corriente continua como de corriente alterna, utilizadas para llevar a cabo la presente investigación fueron las curvas de polarización cíclica y la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS. Son también objetivos de la investigación analizar la consistencia de las medidas experimentales de impedancia utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig*, K-K.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3.1 MATERIALES

La Tabla II muestra la composición química de los aceros utilizados en la presente investigación, tanto los inoxidables ACX 060 y AISI 304 como el acero al carbono. La investigación se centra en el acero inoxidable ACX 060 por el interés, tanto económico como industrial, que presenta su bajo contenido en níquel. Se eligieron los aceros AISI 304 y el acero al carbono como elementos comparativos, al ser el primero el más ampliamente utilizado dentro del grupo de los aceros inoxidables austeníticos, y el segundo al ser tradicionalmente empleado como material de refuerzo en las EHA. Tanto el acero inoxidable ACX 060 como el AISI 304 fueron fabricados y suministrados por la empresa *ACERINOX S.A.*

Tabla II. Composición química (% en masa) de los materiales ensayados. Balance hecho con Fe.

Material	Elemento, % en masa									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
ACX 060	0,082	0,48	7,26	0,027	0,001	16,56	4,32	0,07	0,13	0,075
AISI 304	0,049	0,32	1,75	0,028	0,001	18,20	8,13	0,22	0,21	0,050
Acero al carbono	0,450	0,22	0,72	<0,01	0,022	0,13	0,13	–	0,18	–

Con objeto de poder comparar los diferentes grados de acero inoxidable, se utilizó el índice PREN. El PREN se calcula a partir del contenido de los elementos aleantes para cada grado en particular. La susceptibilidad de un acero inoxidable al ataque por picadura generalmente aumenta a medida que su valor del PREN descende. La expresión utilizada para el cálculo del índice PREN en este caso fue la desarrollada por *Herbsleb* [52], mostrada en la Ecuación (6). Los valores del PREN, calculados utilizando la Ecuación (6) son 19,04 y 20,43 para el ACX 060 y el AISI 304, respectivamente.

La Figura 13 muestra dos micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de los dos aceros inoxidable estudiados. Se observa la microestructura monofásica de granos equiaxiales austeníticos propia de estos metales. El ataque metalográfico se realizó con una mezcla de HNO_3 , HCl y metanol.

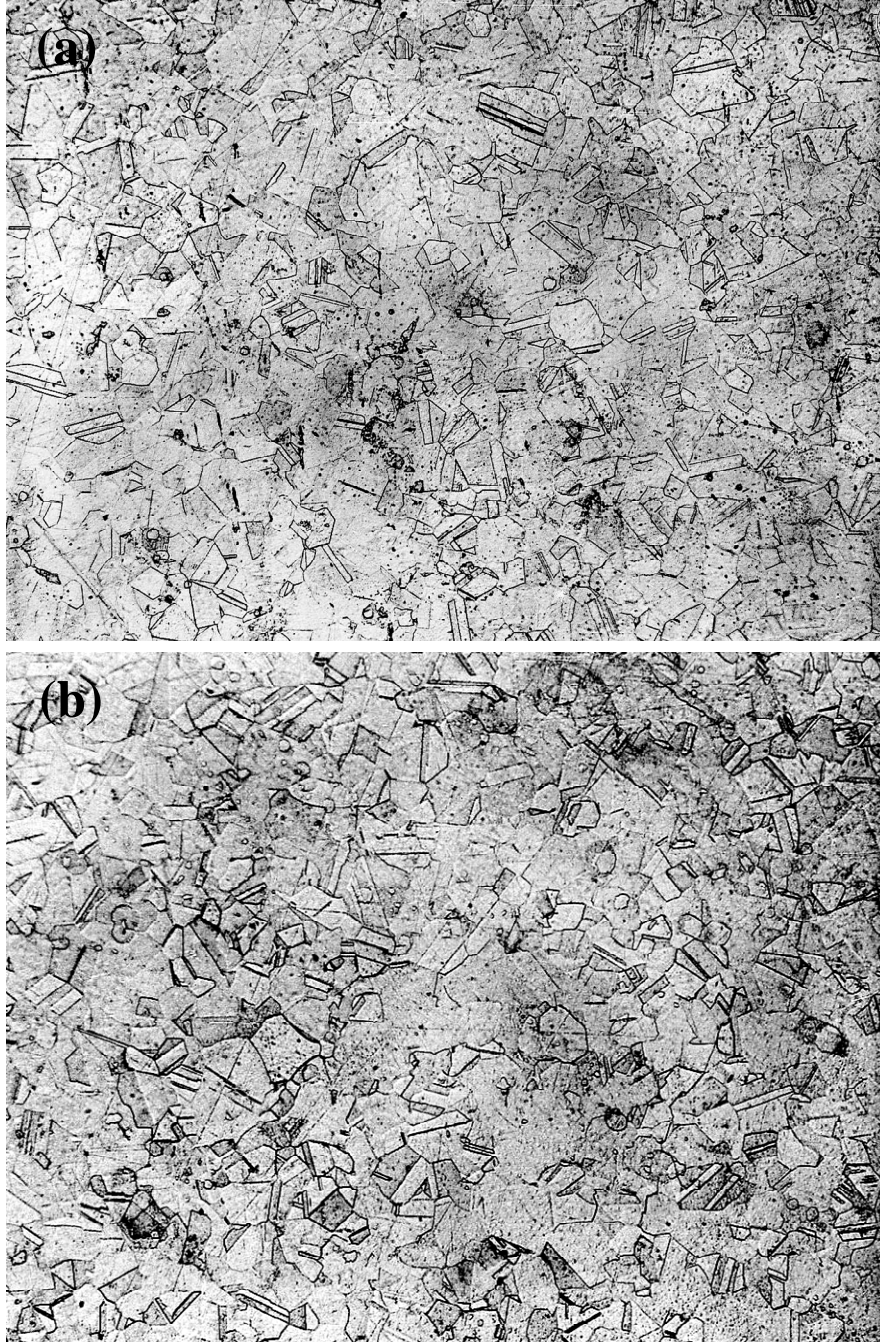


Figura 13. Micrografías de los aceros inoxidable (a) ACX 060 y (b) AISI 304 ensayados (x200).

La Figura 14 muestra la micrografía obtenida mediante microscopía óptica del acero al carbono estudiado. Ferrita (fase clara) y perlita (fase oscura), esta última formada por ferrita y cementita, se revelaron mediante ataque metalográfico con *Nital* (mezcla de 2% HNO_3 y 98% metanol).

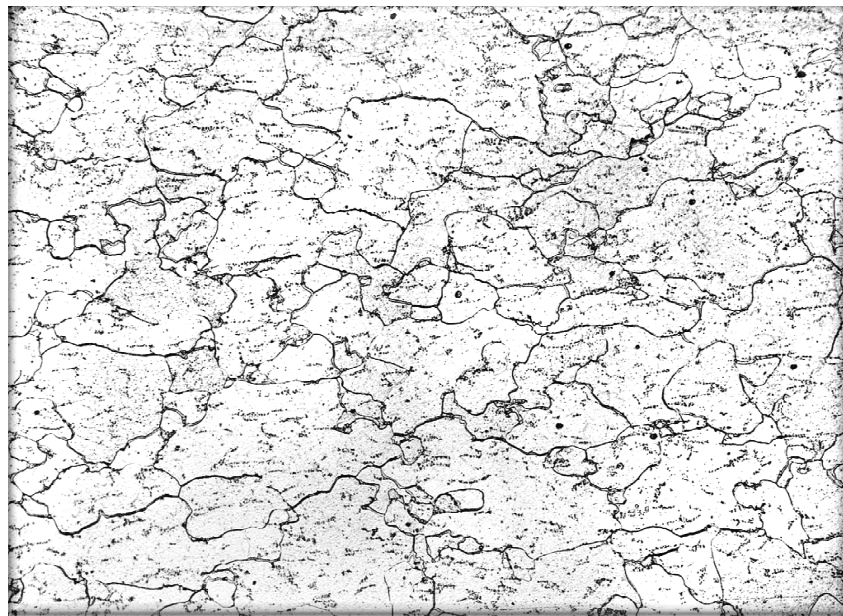


Figura 14. Micrografías del acero al carbono ensayado ($\times 200$).

En la preparación de las probetas de acero inoxidable, se partió del material en forma de chapa comercial de 1 mm de espesor. Dicho espesor se alcanzó mediante un proceso de laminación en frío, tras el cual se aplicaron tratamientos térmicos de recocido con objeto de liberar las tensiones acumuladas en el material debido a la deformación en frío, así como de decapado para eliminar la cascarilla formada como consecuencia de los tratamientos térmicos.

Se cortaron probetas de dimensiones 5 cm \times 2 cm (10 cm² de superficie). La decisión de utilizar probetas en forma de chapa en lugar de las tradicionales barras corrugadas fue debido al diseño de la celda electroquímica. Con objeto de minimizar el efecto de óxidos formados previamente sobre la superficie de las mismas, así como los del acabado superficial resultante del proceso de fabricación, ésta se pulió con papel de carburo de silicio (SiC) de tamaño de grano 320 y 600, sucesivamente. Tras su pulido se lavaron ultrasónicamente con etanol y se aclararon con agua desionizada. Finalmente, se dejaron secar en el interior de un desecador hasta el momento de ser

utilizadas. Este procedimiento se efectuó con cada probeta justo antes de realizar el ensayo.

3.2 ELECTRÓLITO

El electrólito utilizado fue una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que simula las condiciones de composición y pH presentes en los poros de las estructuras de hormigón reales. A esta solución se le añadieron diferentes concentraciones de NaCl con el fin de evaluar la influencia que los cloruros tienen sobre los distintos materiales así como la susceptibilidad de los mismos a la corrosión por picadura. De esta manera, se añadió NaCl en las siguientes concentraciones en peso: 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, y 5,0 %. La instrucción española de hormigón estructural, EHE-08, fija el umbral de cloruros en 0,4% para el acero al carbono [92]. Dichas soluciones se prepararon con agua desionizada.

Un segundo electrólito fue utilizado para simular las condiciones de composición y pH presentes en los poros de las estructuras de hormigón reales que han sufrido un proceso de carbonatación. Éste consistió en una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sometida al burbujeo de una corriente gaseosa de CO_2 hasta reducir su valor de pH a 8. El fin de alcanzar dicho valor de pH fue tener la certeza de que se había logrado la completa carbonatación de la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, al hacer descender el pH por debajo del valor crítico cercano a pH igual a 9 que algunos autores sitúan como umbral por debajo del cual las armaduras pasan de encontrarse en estado pasivo a hacerlo en estado activo, incidiendo desfavorablemente sobre la durabilidad de las EHA [28,68,69]. Una vez concluido el burbujeo, se filtró la solución por gravedad para eliminar el CaCO_3 precipitado y se le añadieron diferentes concentraciones de NaCl con el fin de estudiar en conjunto el efecto que la carbonatación y los cloruros tienen sobre los distintos materiales así como la susceptibilidad que los mismos presentan en estas condiciones a los fenómenos de corrosión. De esta manera, se añadió NaCl en las siguientes concentraciones en peso: 0, 0,4, 1,0, 2,0, 3,0, y 5,0 %. Igualmente, se utilizó agua desionizada para la preparación de dichas soluciones.

Por último, se estudió el efecto del NaNO_2 como inhibidor de corrosión, para lo que se utilizó un electrolito que consistió en una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre la que se llevó a cabo un proceso de carbonatación idéntico al del electrolito descrito anteriormente. Con el fin de crear un ambiente lo suficientemente agresivo como para asegurar el fenómeno de corrosión en ausencia de dicho inhibidor se añadió NaCl en una concentración fija en masa: 3,0%. La presencia de cloruros en dicha concentración hace que las condiciones de estudio se asemejen lo más posible a las condiciones reales que este tipo de estructuras encuentran durante su vida en servicio en ambientes con agentes agresivos.

A esta solución carbonatada (pH igual a 8) y contenedora de NaCl (3,0% de concentración en masa), se le añadieron distintas cantidades de NaNO_2 con objeto de variar la relación $[\text{NaNO}_2/\text{NaCl}]$ y poder así determinar un umbral de concentración de inhibidor para la correcta protección contra la corrosión de los materiales estudiados. En la presente investigación se estudiaron las siguientes relaciones $[\text{NaNO}_2/\text{NaCl}]$, según se muestra en la Tabla III.

Tabla III. Relaciones $[\text{NaNO}_2/\text{NaCl}]$ utilizadas para cada material estudiado en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

		Relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$				
		1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
Acero al carbono						—
AISI 304		1,00	0,50	0,10	0,05	0,01
ACX 060		1,00	0,50	0,10	0,50	0,01

Con objeto de realizar los ensayos de los materiales estudiados lo más próximo posible a las condiciones reales de servicio, no se desairó ninguna de las soluciones utilizadas. Todos los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente del laboratorio y en todos se mantuvo la misma relación superficie acero/volumen de electrolito.

3.3 CELDA ELECTROQUÍMICA

Uno de los grandes problemas que tienen lugar durante la evaluación de la resistencia a la corrosión por picadura de muchos materiales (como es el caso del acero inoxidable) mediante el uso de técnicas electroquímicas, suele ser la presencia simultánea del fenómeno de corrosión por resquicio.

Teniendo en cuenta el hecho de que es muy difícil, si no imposible, el evitar la formación de resquicios a la hora de evaluar la resistencia a la corrosión por picadura mediante el uso de técnicas electroquímicas, se eligió para llevar a cabo los ensayos una celda electroquímica capaz de minimizar los efectos de este tipo de fenómenos.

La denominada celda electroquímica *Avesta* [93] basa su funcionamiento en la eliminación de la solución agresiva del resquicio mediante la incorporación de agua destilada en el mismo. La solución agresiva localizada en el resquicio, formado en este caso la junta tórica, u *O-ring*, interior se diluye continuamente por el flujo de agua destilada. La eficacia del método no radica en eliminar el resquicio, sino en impedir la concentración de iones agresivos y el proceso de acidificación dentro del mismo. La Figura 15 muestra la forma en que la solución agresiva es forzada a abandonar el resquicio. Mediante una bomba peristáltica, se introduce agua destilada en la cámara situada entre el *O-ring* exterior y el *O-ring* interior. Dentro de esta cámara, el agua empapa una junta de papel de filtro que está en contacto con la muestra y situado entre ésta y el *O-ring* interior, y se introduce dentro de la celda. Al alcanzar la solución agresiva, la menor densidad del agua destilada la hace fluir hacia arriba de manera que solo el resquicio está en contacto con la misma. Dadas las pequeñas cantidades de agua necesarias para proteger el resquicio, la superficie de estudio está expuesta a un electrólito insignificamente diluido [94].

Se utilizó una celda electroquímica del tipo *Avesta* para la realización de los ensayos electroquímicos en la que la superficie expuesta al electrólito era de $0,636 \text{ cm}^2$. La probeta se ve expuesta al electrólito por medio de una abertura con forma circular de 0,5 cm de radio que se encuentra situada al fondo de la celda electroquímica. Para asegurar la estanqueidad de la unión celda/probeta y, por tanto, evitar la pérdida de

electrolito, se utilizó *O-ring*, o junta tórica, de 0,45 cm de radio colocado entre ambos elementos. Las dimensiones de dicha junta es la que da, finalmente, la superficie expuesta de material al electrolito. En la Figura 16 pueden observarse la celda tipo Avesta y el montaje que se utilizaron para llevar a cabo los ensayos electroquímicos.

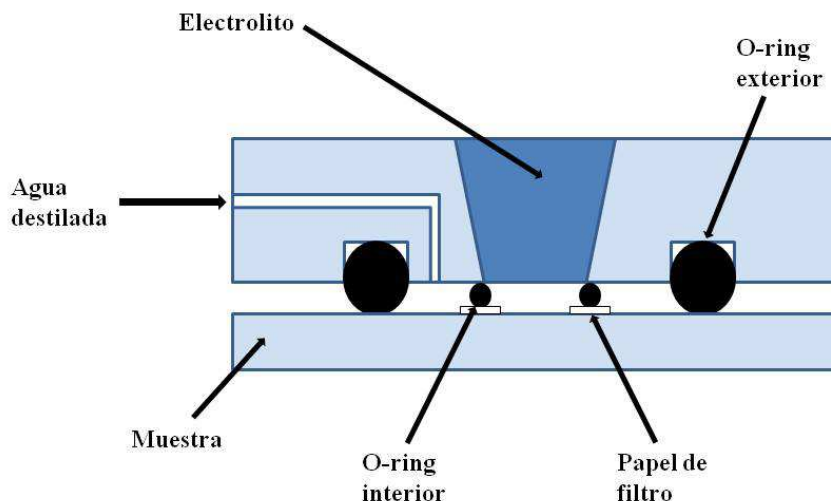


Figura 15. Esquema del dispositivo empleado en la celda *Avesta* para eliminar la solución agresiva del interior del resquicio [94].

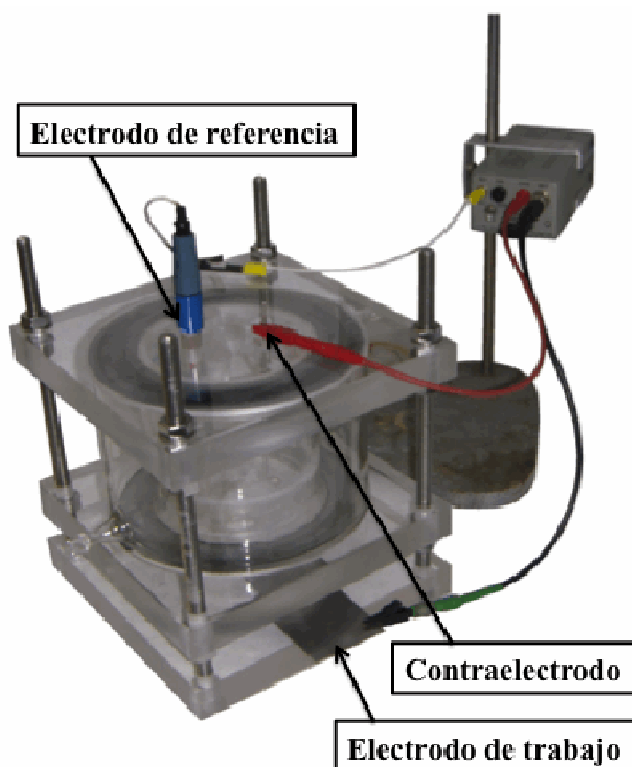


Figura 16. Celda tipo *Avesta* y montaje utilizado en los ensayos electroquímicos.

3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

3.4.1 CURVA DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

La pasividad de un metal puede estudiarse mediante el trazado de una curva de polarización anódica. La Figura 17 muestra, esquemáticamente, una curva de polarización anódica cíclica de un material metálico sumergido en una solución acuosa que contiene iones agresivos, por ejemplo, iones cloruro. La curva comienza en la zona catódica, continua hasta el potencial en circuito abierto o potencial de corrosión, E_{corr} , y finaliza en la región pasiva como fruto del fenómeno de histéresis tras la región de picadura. Se observa una primera etapa de un proceso catódico en la que a medida que aumenta el potencial disminuye la densidad de corriente; se observa una segunda etapa en la que a medida que aumenta la polarización, la densidad de corriente aumenta temporalmente. A esta región se la conoce como zona activa. Si se continúa aumentando la polarización se observa que la densidad de corriente disminuye bruscamente. Este fenómeno se conoce como pasividad. El potencial al que aparece la pasividad, frecuentemente, se le denomina potencial de *Flade*, E_F . En esta etapa de la curva de polarización anódica se define la transición de la zona activa a la zona pasiva.

En la actualidad, no existe un mecanismo concluyente sobre el origen del fenómeno de la transición de la zona activa a la zona pasiva. En el caso del acero inoxidable se cree que la pasivación es consecuencia de la formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en la disolución [36].

Las propiedades de la capa pasiva determinan el comportamiento que presenta el material a potenciales más anódicos. Así, a un determinado potencial, denominado potencial crítico de picadura, E_{crit} , la capa pasiva pierde su estabilidad y se rompe localmente. En esta etapa se produce un aumento de la densidad de corriente, debido a la formación de picaduras activas, ver Figura 17 [36].

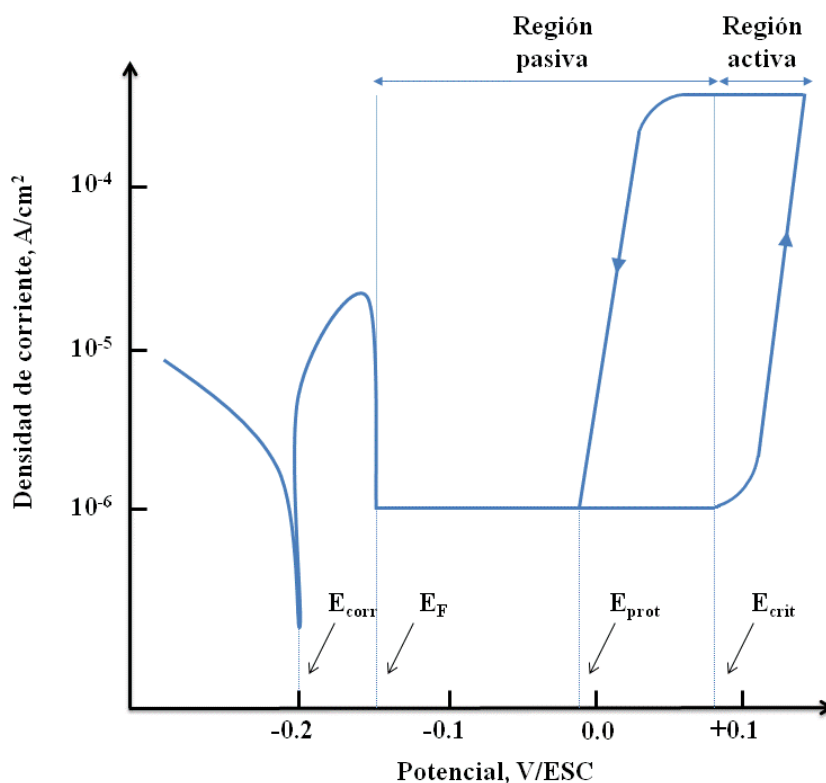


Figura 17. Representación de una curva de polarización cíclica, de la densidad de corriente frente a la variación del potencial, de un metal sumergido en un electrolito con iones agresivos.

Si se continúa polarizando el electrodo y se invierte el sentido de la polarización, se dibuja la curva de retorno y se define el potencial de repasivación o potencial de protección, E_{prot} , Figura 17. Por debajo del E_{prot} las picaduras activas se repasivan. En la zona comprendida entre E_{corr} y E_{crit} las picaduras existentes se pueden desarrollar, pero no se inician nuevas picaduras [27]. La utilización de un procedimiento experimental normalizado permite determinar el E_{crit} . Este parámetro se puede utilizar como un ensayo acelerado de laboratorio para comparar la resistencia a la corrosión localizada de diferentes metales [6].

El E_{crit} depende fundamentalmente del tipo de solución electrolítica y de la concentración empleados [16]. Se cumple la siguiente relación:

$$E_{crit} = -a \log c + b \quad (10)$$

donde a y b son constantes y c es la concentración de la solución agresiva utilizada. La constante b depende del metal (difusión a través de la capa pasiva) y del electrolito. El valor de la constante b es: $50 < b < 100$ mV [95].

El E_{prot} depende de la profundidad de las picaduras [36]. El E_{prot} , contrariamente al E_{crit} , en condiciones experimentales aparentemente idénticas es irreproducible. El E_{prot} depende, además, del número de picaduras o resquicios existentes, lo que sugiere que el E_{prot} corresponde al potencial de corrosión en el interior de la picadura [96].

En ocasiones, la presencia de un inhibidor de corrosión (por ejemplo, el ion nitrito) en la solución electrolítica ocasiona la aparición del E_{crit} a potenciales más nobles. A este respecto, *Galvele* [97] establece que en metales en los que se forman óxidos muy insolubles sólo son agresivos los aniones de ácidos fuertes, mientras que en metales en los que se forman óxidos menos estables, como zinc o manganeso, aniones de ácidos relativamente débiles pueden producir corrosión localizada.

Dependiendo de la naturaleza de la capa pasiva formada sobre el metal y de la composición del medio agresivo, la curva de polarización anódica puede presentar formas no descritas en la Figura 17. Así, si la capa pasiva es conductora de electrones, como es el caso del hierro, cromo, níquel y cobre, crece sólo unos cuantos nanómetros, debido a que aumentando la polarización se llega a un valor por encima del cual el agua empieza a descomponerse, y se observa un aumento de la densidad de corriente debido al desprendimiento de oxígeno (ver Figura 18), según la reacción siguiente:



Si en el electrolito se encuentran compuestos que se oxidan a un potencial inferior al de desprendimiento de oxígeno, también se observa un aumento de la densidad de corriente.

Si la capa pasiva no es conductora de electrones, como es el caso del aluminio, niobio, tántalo, titanio, circonio y hafnio, la reacción de la Ecuación (11) no puede tener lugar, alcanzando espesores del orden de varias decenas de nanómetros [95].

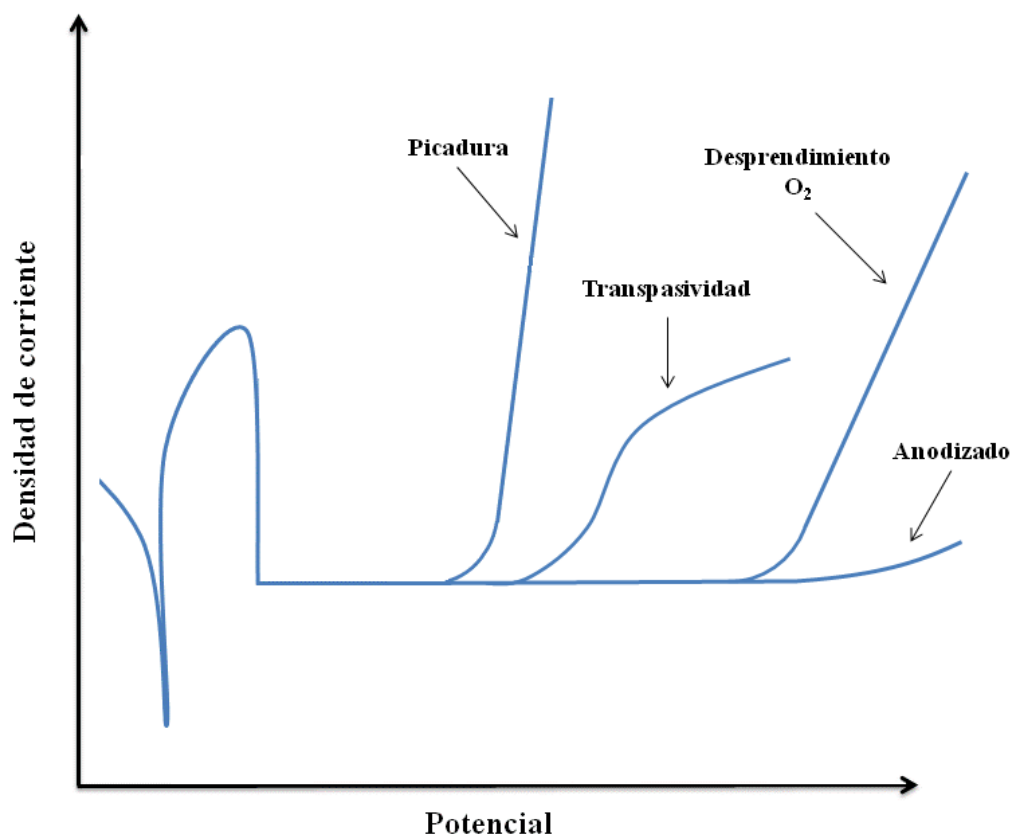
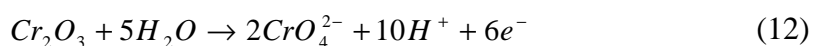


Figura 18. Representación esquemática de las diferentes formas que puede adoptar una curva de polarización anódica.

Como el espesor de la capa pasiva es del orden de varios nanómetros (1-5 nm) y las polarizaciones son del orden de voltios, se genera un campo eléctrico muy elevado a través de la capa pasiva, del orden de 10^6 - 10^7 V/cm² [98], el cual es suficiente para provocar la migración de iones a través de la capa pasiva a temperatura ambiente, causando un aumento de espesor de la misma. La curva de polarización muestra un mayor rellano de pasividad. Este fenómeno se denomina anodizado, ver Figura 18.

Finalmente, puede ocurrir que la capa pasiva esté formada por elementos que, al aumentar la polarización, se puedan oxidar a un estado de oxidación superior y formar productos solubles. Esto es lo que sucede con la capa pasiva en el acero inoxidable como consecuencia de la presencia de cromo en la misma. El cromo (III) en forma de Cr₂O₃, insoluble, se oxida a cromo (VI), soluble, de acuerdo con la reacción siguiente:



y se produce un aumento de la densidad de corriente. Este fenómeno se conoce como *transpasividad*, ver Figura 18, en la que la densidad de corriente vuelve a ser importante.

Se realizaron curvas de polarización cíclica de los materiales ACX 060, AISI 304 y acero al carbono después de 40 minutos de inmersión en los tres medios de ensayo descritos anteriormente. Las polarizaciones consistieron en la imposición externa al sistema acero/electrólito de un potencial variable a velocidad lineal (v) constante en sentido anódico. Se comenzó en el potencial de corrosión, E_{corr} , y se realizó una polarización en sentido anódico hasta alcanzar un determinado valor de densidad de corriente preestablecido. Se utilizó este procedimiento debido a que es el más ampliamente utilizado, norma ASTM G-61 [99]. No se aplicó tratamiento de reducción catódica alguno a las probetas previo a la realización de la curva de polarización anódica.

Como se ha indicado anteriormente, un parámetro habitual en este tipo de ensayos es el potencial de repasivación de las picaduras, denominado también potencial de protección, E_{prot} . Para obtener dicho parámetro, se invirtió la polarización en sentido catódico una vez que el sistema alcanzó el valor límite anteriormente impuesto externamente tras la polarización anódica, y en el retorno se definió el E_{prot} , ver Figura 17.

Se utilizó un potenciostato/galvanostato de la marca EG&G PARC, modelo 273A, controlado por un ordenador personal que operaba con el software *CorrWare*, a través del cual se registraban y procesaban los datos en cada uno de los experimentos, Figura 19. Se utilizó la configuración clásica de tres electrodos: (1) el electrodo de trabajo fue el acero ACX 060, AISI 304 o el acero al carbono objeto de estudio, (2) el contraelectrodo fue una malla de platino con una superficie de 1 cm^2 , con un área real mayor que la de la superficie expuesta del material de estudio, y (3) como referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos (ESC), Figura 16. La velocidad a la que se realizó la polarización (v) fue 0.1667 mV/s . El valor límite de la densidad de corriente impuesto para invertir la polarización en sentido catódico fue de 10^{-3} A/cm^2 .



Figura 19. Fotografía del potenciostato/galvanostato, modelo EG&G PARC 273A, utilizado en los ensayos electroquímicos.

A pesar de la minuciosa preparación de las probetas y del uso de la celda tipo *Avesta*, en contadas ocasiones hizo aparición el fenómeno de corrosión por resquicio, lo que ocasionó que dichos ensayos tuvieran que ser desechados.

La corrosión por resquicio se observó, experimentalmente, por un aumento constante de la densidad de corriente, lo que impidió la formación de un rellano de pasividad y la definición del potencial crítico de picadura [100].

Al finalizar los ensayos de polarización las probetas se retiraron de la celda electroquímica, se limpiaron con agua desionizada, se dejaron secar al aire y se inspeccionaron mediante una lupa binocular a fin de verificar la presencia de picaduras. Por último, se almacenaron en un desecador.

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron por duplicado para comprobar la reproducibilidad de los resultados.

3.4.1.2 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN, i_{corr} , MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN

En los procesos de corrosión, donde toman parte en las reacciones especies con carga eléctrica, las densidades de corriente de los procesos parciales, anódico y catódico, se ajustan a las siguientes expresiones:

$$i_a = i_{corr} \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) \quad (13a)$$

$$i_c = -i_{corr} \exp \left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \quad (13b)$$

donde T representa la temperatura absoluta, R la constante de los gases ideales, F la constante *Faraday* (96500 culombios), n el cambio de estado de oxidación en los procesos redox implicados, α y β coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo, η la polarización aplicada e i_{corr} la densidad de corriente de corrosión del proceso.

El hecho de que la materia siga el principio de electroneutralidad hace que, en ausencia de perturbaciones externas, éstos se corroan a su potencial de corrosión, E_{corr} . Se sigue, por tanto, una estricta equivalencia entre las intensidades de los dos procesos parciales, anódico y catódico, cumpliéndose que:

$$I_t = I_a + I_c = 0 \quad (14)$$

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (15)$$

donde I_t es la intensidad total o externa, I_a la de la semirreacción anódica e I_c la de la semirreacción catódica.

La igualdad eléctrica existente en el potencial de corrosión, Ecuación (14), hace imposible la determinación de i_{corr} . No obstante, cuando el equilibrio se rompe al imponer externamente una polarización al electrodo, es posible detectar una corriente externa que resulta de la suma de las correspondientes a los procesos parciales:

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (16)$$

A partir de esta ecuación, denominada de *Butler-Volmer*, se consigue una estimación de i_{corr} mediante la imposición de un caso límite, correspondiente con las rectas de *Tafel*. Así, para polarizaciones lo suficientemente grandes, puede aproximarse que:

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{o bien,} \quad -\eta \gg \frac{RT}{\beta n F}$$

y la ecuación de *Butler-Volmer* queda reducida a las Ecuaciones (13a) y (13b) de las semirreacciones catódica y anódica, que se corresponden con las rectas de *Tafel* respectivas.

En las proximidades de E_{corr} , los procesos anódicos y catódicos se interfieren mutuamente, por lo que para polarizaciones pequeñas es posible observar una desviación del curso semilogarítmico que queda previsto por la ley de *Tafel*. No obstante, dado que para $\eta = 0$ (condición que se da en el E_{corr}) ha de cumplirse la Ecuación (15), es posible determinar i_{corr} , con tan solo extrapolar cualquiera de las rectas de *Tafel* obtenidas a polarizaciones mayores hasta la intersección con la recta $E=E_{corr}$, tal como se observa en la Figura 20. Ésta muestra gráficamente el método de la intersección seguido para la determinación de i_{corr} .

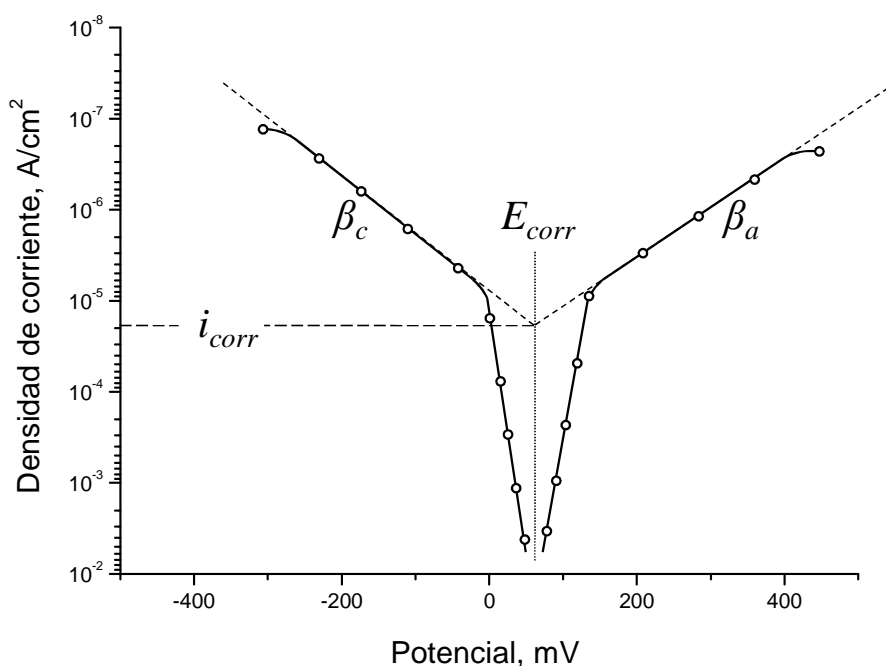


Figura 20. Representación esquemática del logaritmo de la densidad de corriente frente al potencial. La extrapolación de las curvas de polarización produce el diagrama de Evans correspondiente al sistema. Aplicando el método de la intersección, el punto de corte con el E_{corr} determina la i_{corr} .

3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIS

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), se han utilizado desde hace tiempo en las investigaciones de electroquímica fundamental. Dada la naturaleza electroquímica de la corrosión a temperatura ambiente, las medidas de impedancia han sido ampliamente utilizadas en el campo de la corrosión gracias a la posibilidad que ofrece esta técnica de separar los distintos fenómenos elementales que tienen lugar sobre un metal que se corroe.

En electroquímica es frecuente determinar los parámetros cinéticos a partir del análisis de los procesos de relajación de las reacciones electródicas desplazadas del equilibrio o del estado estacionario, por aplicación de una señal eléctrica [101]. El desplazamiento puede estar motivado por la aplicación de una señal tipo escalón, rampa rectangular, triangular, etc. En el método de la impedancia electroquímica, la señal que

se aplica es una función de tipo sinusoidal. Así, por ejemplo, se puede aplicar sobre el sistema una señal de potencial:

$$E = E_0 \text{ sen } \omega t \quad (17)$$

Variando la frecuencia, ω , de esta señal de potencial, E , desde cero a infinito, se obtiene la respuesta del sistema, esta vez en corriente, i . La respuesta en régimen permanente de un sistema lineal a una señal de excitación de tipo sinusoidal es otra señal sinusoidal, de la misma frecuencia que la primera, pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y ángulo de fase:

$$i = i_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi) \quad (18)$$

siendo E_0 e i_0 las amplitudes máximas de la señal de entrada y de su respuesta en corriente, respectivamente, mientras que φ es la diferencia de fase de dichas señales. Por lo general, para conseguir respuestas lineales y que no se altere irreversiblemente el sistema con la medida, la señal de entrada, E , que se aplica sobre el electrodo debe ser de baja amplitud, E_0 , del orden de 10 mV.

La relación entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta se conoce como *impedancia* del sistema, de igual forma que en corriente continua la relación entre el voltaje y el flujo de corriente define la resistencia, en virtud de la ley de Ohm. Pero la impedancia, a diferencia de la resistencia, es función de la frecuencia y, por tanto, es una magnitud vectorial, con una dirección o argumento, φ :

$$\varphi = \arctan \left(Z''/Z' \right) \quad (19)$$

y un módulo, $|Z|$, que vendrá definido por el cociente de las amplitudes de la señal de voltaje y la señal de corriente:

$$|Z| = E_0/i_0 \quad (20)$$

siendo:

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (21)$$

y Z' y Z'' las componentes real e imaginaria del vector impedancia, respectivamente.

3.4.2.1 IMPEDANCIA DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS PASIVOS DE UN CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE, DIAGRAMAS DE ARGAND Y DE NYQUIST

La impedancia de una resistencia, de un condensador o de una bobina inductiva se puede representar de varias formas. Una notación muy útil es la que utiliza la variable compleja. De esta forma:

$$Z_R = R \quad (22)$$

$$Z_C = \frac{-1}{j\omega C} \quad (23)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (24)$$

donde j es el número imaginario $(-1)^{1/2}$, ω la frecuencia angular, R la magnitud de la resistencia, C la capacidad del condensador y L la autoinducción de la bobina.

Esta notación posibilita la representación del vector impedancia en el plano complejo, en forma de diagrama de Argand, ver Figura 21. De esta forma, la impedancia queda completamente definida sin más que especificar su módulo, $|Z|$, y el argumento, φ .

Puesto que la impedancia es función de la frecuencia, para cada valor de la frecuencia de onda aplicada, se obtienen un par de valores Z' y Z'' que definen un nuevo vector impedancia. El lugar geométrico de la sucesión de puntos recorridos por los extremos de estos vectores, para los diferentes valores de la frecuencia, ω , de la onda aplicada, constituye el diagrama de Nyquist, ver Figura 22.

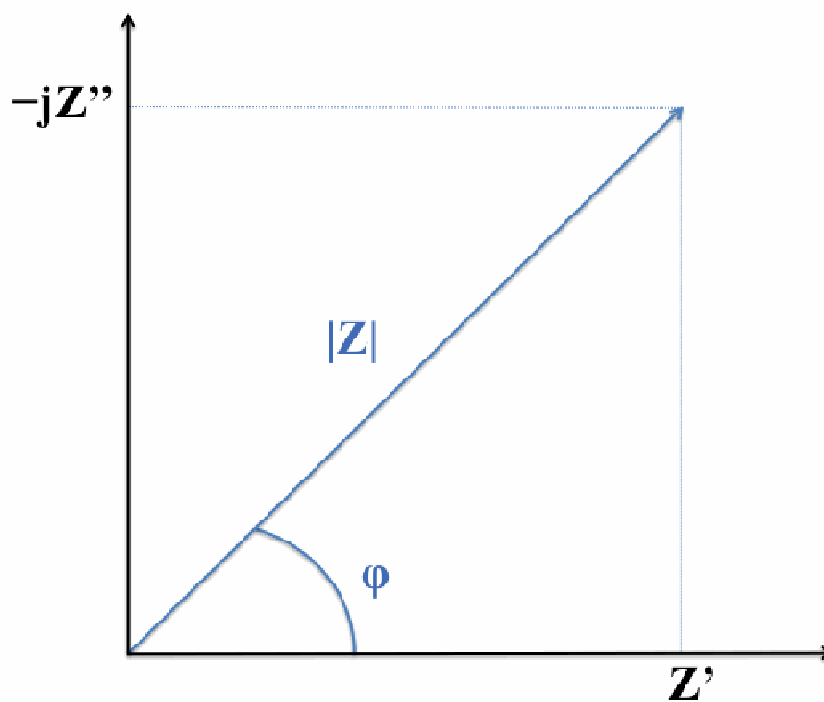


Figura 21. Representación del vector impedancia en el plano complejo. Diagrama de Argand.

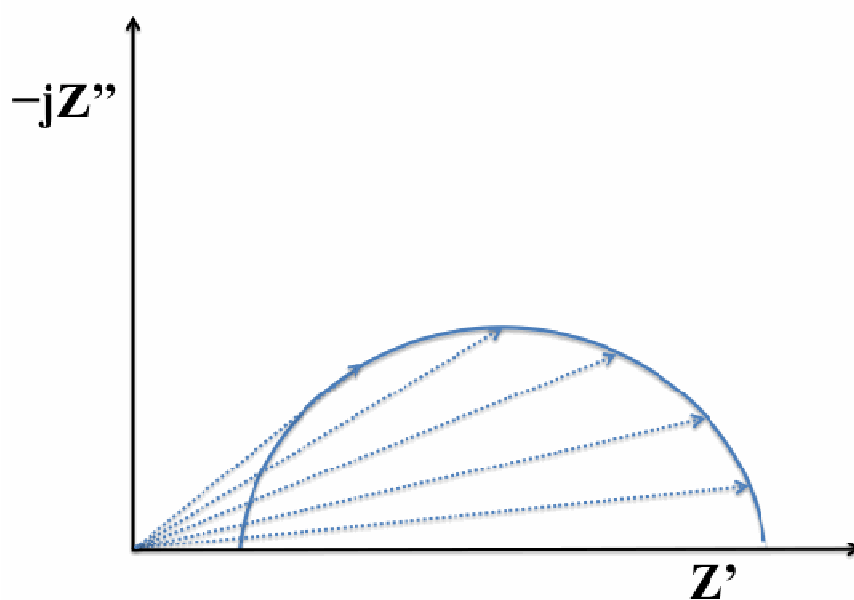


Figura 22. Variaciones de la impedancia con la frecuencia. Diagrama de Nyquist.

3.4.2.2 CONCEPTO DE CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE (EEC)

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una pila o celda electroquímica es de gran utilidad recurrir al concepto de circuito eléctrico equivalente, EEC (*Electric Equivalent Circuit*). Un circuito eléctrico equivalente es aquel circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos pasivos que tiene un comportamiento similar al del electrodo estudiado. De esta forma, un sistema electroquímico simple se puede representar por una resistencia en paralelo con un condensador (que simulan la interfase electrodo/electrólito), que están a su vez conectadas en serie con una segunda resistencia, tal y como muestra el EEC de la Figura 23. Este circuito explica satisfactoriamente el comportamiento de un gran número de sistemas electroquímicos. R_e representa la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y engloba a la resistencia del electrolito y de películas superficiales. C_{dc} es la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrólito. R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga ion/electrón con la que se puede determinar la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre en la interfase electrodo/solución, cuando el sistema está controlado por activación.

La superficie del electrodo tiene una carga, debido a la ganancia o a la pérdida de electrones que tiene lugar durante la reacción electroquímica. Dicha carga se sitúa en los átomos externos de la primera capa superficial del metal y se electroneutraliza con un número igual de partículas con carga opuesta en el electrolito, formándose así la doble capa electroquímica. La distribución de esta carga determina la fuerza del campo de la interfase, la cual, está íntimamente relacionada con la velocidad de transferencia iónica en la intercara metal/solución.

La respuesta en frecuencia del circuito eléctrico equivalente descrito es una semicircunferencia a partir de la cual se pueden determinar los valores de los elementos del EEC, ver Figura 23.

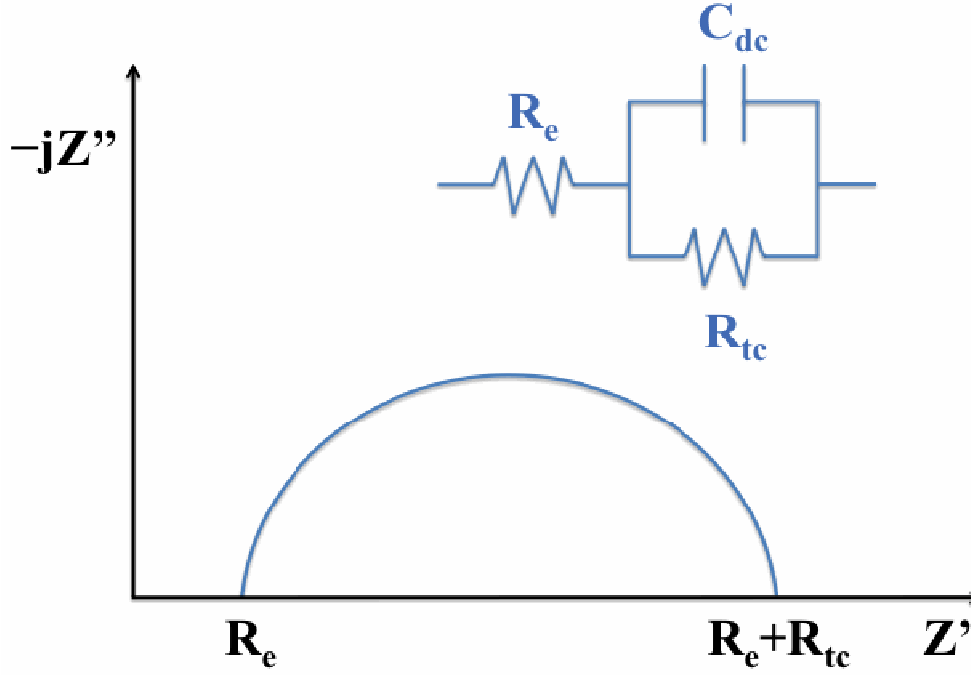


Figura 23. Circuito eléctrico equivalente, EEC, R_{tc} — C_{dc} en paralelo y su respuesta en frecuencia, representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist.

El valor de R_e está dado por el punto de corte a altas frecuencias del diagrama de impedancia con el eje real, R_{tc} coincidirá con el diámetro de la semicircunferencia y, por último, C_{dc} se puede determinar a partir de una de las siguientes expresiones:

$$C_{dc} = -\frac{1}{\omega_{m\acute{a}x} \cdot R_{tc}} \quad (25)$$

o cuando ω tiende a infinito ($\omega \rightarrow \infty$):

$$C_{dc} = -\frac{1}{\omega \cdot Z''} \quad (26)$$

En los diagramas de impedancia no es raro advertir, sobre todo a bajas frecuencias, el efecto de la impedancia de difusión, consecuencia de los cambios de concentración producidos por la acción conjunta del campo alterno y del transporte de masa en la interfase a su vecindad. Para tenerlo en cuenta es necesario incluir en el circuito eléctrico equivalente un elemento adicional, Z_w , conocido como impedancia de Warburg, en serie con R_{tc} y en paralelo con C_{dc} , Figura 24, denominado circuito de

Randles. En la situación más simple, el elemento de Warburg se manifiesta en el diagrama de impedancia como una línea con pendiente igual a uno y un ángulo de 45° en la región de bajas frecuencias.

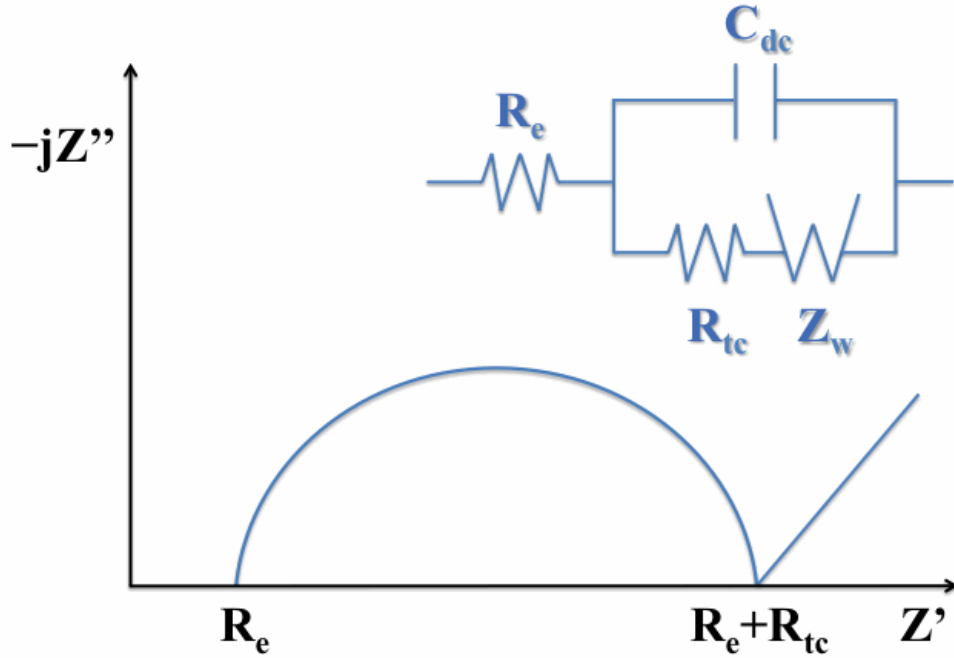


Figura 24. Circuito eléctrico equivalente de Randles y su diagrama de impedancia correspondiente, para el caso en el que actúa la impedancia de Warburg, Z_w .

A diferencia de R_{tc} y C_{dc} , que son independientes de la frecuencia, Z_w , es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de ω [102]:

$$Z_w = \frac{\sigma_w}{\omega^{1/2}}(1 - j) \quad (27)$$

siendo σ_w el coeficiente de difusión de Warburg:

$$\sigma_w = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2} \cdot \left(\frac{1}{c_O^0 \cdot D_O^{1/2}} + \frac{1}{c_R^0 \cdot D_R^{1/2}} \right) \quad (28)$$

c_O^0 y c_R^0 son las concentraciones de la especie oxidada y reducida, en el seno de la solución. D_O y D_R son sus coeficientes de difusión química que aparecen por haber

aplicado las leyes de Fick, R es la constante universal de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones que intervienen en el proceso y F es la constante de Faraday.

En el plano complejo las medidas de impedancia pueden definir un semicírculo con el centro situado debajo del eje real y, asimismo, describir una cola de difusión con una pendiente que difiera del valor teórico unidad proporcionado por la impedancia de Warburg. Para modelar estos resultados experimentales es necesario recurrir al concepto de elemento de fase constante, CPE (*Constant Phase Element*).

El CPE es una función empírica de admitancia dada por la expresión:

$$Y = Y_p(j\omega)^\alpha \quad (29)$$

donde Y_p es una constante independiente de la frecuencia con dimensiones $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^\alpha$ o, también, $\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha)}$. El parámetro α , adimensional, es tal que $0 \leq \alpha \leq 1$. Si $\alpha = 0$ nos encontramos ante una resistencia ideal de valor $R = 1/Y_p$. Cuando $\alpha = 1$ se trata de un condensador ideal de valor $C = Y_p$. Finalmente, cuando $\alpha = 0,5$ nos encontramos ante la admitancia de Warburg donde el coeficiente de Warburg es $\sigma_w = 1/(Y_p\sqrt{2})$ [103].

El circuito eléctrico equivalente propuesto por *Randles* es uno de los modelos más simples posibles para describir los fenómenos de la doble capa electroquímica. En sistemas electroquímicos reales la situación suele ser más compleja, pese a lo cual, este modelo ofrece resultados muy satisfactorios al ser aplicado a gran número de sistemas.

Se realizaron ensayos de impedancia de los materiales ACX 060, AISI 304 y acero al carbono después de 40 minutos de inmersión en los tres medios de ensayo descritos anteriormente. Se utilizó el potenciostato/galvanostato EG&G PARC, mencionado anteriormente, conectado a un FRA (*Frequency Response Analyzer*) de la marca Solartron, modelo 1255A, Figura 25. Los equipos estuvieron controlados por un ordenador y el programa *Zplot*, a través del cual se monitorizaron y procesaron los datos en cada uno de los experimentos. Las medidas de impedancia, se registraron en el E_{corr} , aplicando una excitación de 10 mV de amplitud de la señal sinusoidal partiendo de una

frecuencia máxima de 100 kHz hasta una frecuencia mínima de 1 mHz, con un barrido logarítmico de frecuencia de 5 puntos/década.



Figura 25. Fotografía del FRA, modelo Solartron 1255A, utilizado en los ensayos de impedancia.

3.4.2.3 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN, i_{corr} , MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Se determinó el valor de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , a partir de valores obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, utilizando la relación de *Stern–Geary* [104,105], base fundamental del método de la resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización, R_p , es el parámetro que representa la resistencia que muestra el electrodo a la corrosión cuando es sometido a una pequeña señal de potencial. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. De tal forma, se presenta la relación de *Stern–Geary* como la relación inversa entre la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , y la resistencia a la polarización, R_p , de un determinado electrodo cuando es sometido a un pequeño sobrepotencial con respecto al E_{corr} :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (30)$$

donde B es la constante de *Stern–Geary* y viene determinada por los valores de las pendientes de las rectas de *Tafel* de acuerdo a la siguiente expresión:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \quad (31)$$

donde β_a y β_c son las pendientes de *Tafel* anódica y catódica, respectivamente. En la presente investigación se obtuvieron experimentalmente los valores de las pendientes de *Tafel*, β_a y β_c , para los dos aceros inoxidable con el fin de calcular la constante B para cada sistema en particular. En el caso del acero al carbono, se tomaron los valores bibliográficos de 52 ó 26 mV, empleados para sistemas en estado pasivo y estado activo, respectivamente [106,107]. Se tomó uno u otro valor de acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas de polarización cíclicas, en función de si el acero al carbono mostró, o no, pasividad.

Una vez determinados los valores de la constante B , se determinó la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , aplicando la Ecuación (30), donde R_p se define por la suma de de las resistencias incluidas en el EEC, al representar R_p el punto en el que el diagrama de impedancia interseca al eje real cuando la frecuencia tiende a cero.

3.4.2.4 RELACIONES DE *KRAMERS-KRONIG* (K-K)

Al analizar un diagrama de impedancia, siempre aparece la duda acerca de la correcta interpretación mediante modelos lineales y estables, tales como algunos EEC. Valorar si los resultados son válidos, o si han sido distorsionados durante la adquisición experimental, es una cuestión imposible de resolver tan solo mediante análisis visual. Para resolver esta cuestión, se utilizan las relaciones de *Kramers-Kronig* (K-K), las cuales están basadas en las transformadas de *Hilbert* [108-120]

En la primera mitad del siglo pasado se observó, en el campo de la Óptica, que las partes real e imaginaria (dependientes de la frecuencia), de ciertas cantidades físicas

complejas mostraban una relación entre sí mediante lo que, actualmente, se denominan relaciones de *Kramers-Kronig*.

Las ecuaciones de K-K no reflejan ninguna otra propiedad física o condición del sistema al ser relaciones de naturaleza matemática [108]. Además, muestran la ventaja de que no son dependientes de ningún EEC para determinar la consistencia de los datos experimentales.

Existen cuatro condiciones que debe cumplir el objeto de estudio, invariante en el tiempo, para la correcta aplicabilidad de las transformadas de K-K:

1. *Causalidad*. Un sistema es causal si su respuesta no precede a la perturbación [108]. Si a un sistema en reposo se le aplica una perturbación en $t = 0$, la respuesta del sistema ha de ser 0 para $t < 0$. Físicamente esto quiere decir que el sistema no genera ruido independientemente de la señal aplicada para $t \geq 0$, lo que supone una consideración importante ya que en ciertos sistemas electroquímicos la transferencia de carga puede generar ruido en ausencia de una perturbación externa [113].
2. *Linealidad*. Un sistema es lineal cuando la relación entre la perturbación introducida y la respuesta obtenida se puede describir a través de ecuaciones diferenciales lineales [108]. Se valida, por tanto, el principio de superposición. Esto es, que la respuesta de la suma de las entradas individuales ha de ser igual a la suma de las respuestas individuales [113]. Por lo tanto, para asegurar la linealidad, de acuerdo con la naturaleza exponencial de la relación tensión/corriente (relación de *Butler-Volmer*, Ecuación (16)), es necesario considerar un régimen de pequeña señal superpuesto al punto de polarización de corriente continua.
3. *Estabilidad*. Un sistema electroquímico es estable si al cesar la perturbación impuesta el sistema retorna al estado original [108,113,119]. Para sistemas no lineales o variantes en el tiempo, las definiciones de estabilidad pueden ser numerosas y algunas de éstas pueden llegar a ser muy complicadas con objeto

de tener en consideración la variedad de respuestas que el sistema puede mostrar [121]. De acuerdo a la teoría de control clásico, con sistemas lineales e invariantes en el tiempo (condiciones necesarias para que se cumplan las relaciones de K-K) se hace referencia a la estabilidad BIBO (“bounded input, bounded output”). Se dice que un sistema lineal e invariante en el tiempo presenta estabilidad BIBO si para cualquier entrada acotada produce una salida también acotada (independientemente de lo que ocurra dentro del sistema) con el sistema inicialmente en reposo [122].

4. *Valor finito.* La impedancia debe tener un valor finito en todo el rango de frecuencias, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$.

En estudios de corrosión, la falta de consistencia de los datos electroquímicos obtenidos experimentalmente al aplicar las relaciones de K-K suele deberse, generalmente, a un fallo en la condición de estabilidad [117].

Las integrales de las transformadas de K-K pueden expresarse de la siguiente manera [112]:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\omega \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (32)$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^\omega \left[\left(\frac{\omega}{x}\right) Z''(x) - \omega Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (33)$$

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^\omega \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (34)$$

$$\phi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^\omega \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (35)$$

donde $Z'(x)$ y $Z''(x)$ son funciones continuas que proporcionan las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente en función de la frecuencia angular (x) – en rad/s, con $0 < x < \infty$; $Z'(\omega)$ y $Z''(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, para la frecuencia angular $x = \omega$; $\phi(\omega)$ es el ángulo de

fase para la frecuencia angular $x = \omega$; $|Z(x)|$ es el módulo de la impedancia: $|Z(x)| = \sqrt{[Z'(x)]^2 + [Z''(x)]^2}$; finalmente, $Z'(\infty)$ y $Z'(0)$ son los valores de la parte real de la impedancia para $\omega \rightarrow \infty$ y para $\omega \rightarrow 0$, respectivamente. Mediante las Ecuaciones (32)-(35) es posible transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y al contrario [110].

El procedimiento habitual para utilizar las relaciones de K-K es calcular la parte imaginaria de la impedancia a partir de los valores de la parte real obtenidos experimentalmente utilizando, por ejemplo la Ecuación (34) y comparar de esta manera los obtenidos con los medidos experimentalmente de la parte imaginaria. Igualmente, es posible calcular la parte real de la impedancia desde los valores de la parte imaginaria obtenidos experimentalmente utilizando, por ejemplo, la Ecuación (32) [118].

**4 SOLUCIÓN SATURADA DE
HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.
EFECTO DE LOS IONES
CLORURO**

4 SOLUCIÓN SATURADA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO. EFECTO DE LOS IONES CLORURO

Como se explicó en la Introducción de esta Memoria, las estructuras de hormigón armado, EHA, se encuentran protegidas frente a la corrosión debido al medio altamente alcalino, pH 12–13, que las rodea. No obstante, factores como la presencia de iones despasivantes, como los iones cloruro libres en el medio, puede hacer que esas estructuras pierdan dicha protección, pasando de un estado pasivo a un estado activo de disolución, con los efectos dramáticos que ello supone para la durabilidad de cualquier estructura. Los iones cloruro en cantidad suficiente rompen las películas de óxido submicroscópicas y continuas a las que se atribuye el fenómeno de la pasividad, desencadenando la corrosión localizada en forma de picaduras.

Este capítulo se centra en el estudio de la resistencia a la corrosión del nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel, ACX 060, en una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con concentraciones de NaCl de 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0% a la temperatura ambiente del laboratorio. También se estudia la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 y del acero al carbono en la misma solución y en las mismas condiciones de ensayo, con fines comparativos.

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos utilizando los tres aceros con las diferentes técnicas y procedimiento experimental, descritos previamente en el Capítulo 3 de esta Memoria.

4.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

Pese a que numerosos autores han aplicado esta técnica al estudio del acero al carbono y del acero inoxidable en soluciones alcalinas, no hay demasiada información acerca del estudio de estos materiales en solución simulada de poros de hormigón y, especialmente, en aceros inoxidables austeníticos con bajo contenido en níquel.

Addari y col. [75], encontraron que los potenciales de corrosión, E_{corr} , de diferentes aleaciones de acero inoxidable iban ennoblecándose con el tiempo de inmersión en solución simulada de poros. Sin embargo, ningún efecto sobre la composición de las soluciones, con diferencias en la adición de cloruros, se observó para el E_{corr} más allá del error experimental. Las curvas de polarización anódica mostraron en todos los casos un rellano de pasividad, como era de esperar, debido al elevado pH que provee el propio electrólito.

Bautista y col. [67], en el estudio de un acero inoxidable con bajo contenido en níquel, observaron una clara tendencia tanto del E_{corr} como del E_{crit} a disminuir con la adición de iones cloruro a las soluciones de ensayo, reduciéndose de manera notable y progresiva los rellanos de pasividad observados para dicho material, en cada una de las soluciones con el incremento del contenido de NaCl.

4.1.1 ACERO AL CARBONO

La Figura 26 muestra las curvas de polarización cíclica del acero al carbono, utilizando como electrólito una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con concentraciones de NaCl correspondientes al 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa el paso de la región activa a la región pasiva, en la que se define claramente un rellano de pasividad que se va haciendo cada vez menor con el aumento en la concentración de NaCl. En ausencia de iones cloruro, ninguna evidencia de ataque puede detectarse por medio de esta técnica, observándose un rellano de pasividad, ΔE_{rell} , de aproximadamente 0,615 V (ver Tabla IV, donde E_{corr} es el potencial de corrosión, i_p es la densidad de corriente del rellano de pasividad y E_{crit} el potencial crítico de picadura). El aumento súbito de la densidad de corriente que se observa para este material a valores del potencial superiores a 600 mV_{ESC} se debe a la oxidación de los iones hidroxilo presentes en el electrólito [69], de acuerdo con la siguiente reacción:



Cuando la concentración de NaCl aumenta al 0,4% y 1,0% se observan claros signos de ataque por picadura que pueden detectarse en las curvas de polarización del material. Como era de esperar, debido a la presencia de un electrólito con cada vez mayor contenido de iones agresivos, el E_{crit} desciende siendo cada vez más próximo al E_{corr} (ver Tabla IV). El rellano de pasividad observado es, por lo tanto, cada vez menor. Adicionalmente, se observa que la densidad de corriente del rellano de pasividad, i_p , aumenta con la concentración de cloruros, indicando que la resistencia frente al fenómeno de corrosión disminuye con el aumento en la concentración de NaCl. Para concentraciones de NaCl superiores al 1,0%, ya no se observa ningún rellano de pasividad ni potencial crítico de picadura definido.

Como se observa en las Figura 26, para todas las soluciones ensayadas el E_{corr} decrece a medida que aumenta la concentración de NaCl presente en el electrólito. Esto indica que el material se hace menos noble con el incremento en la concentración de NaCl.

En todos los casos en los que la solución contenía iones cloruro pudo observarse, a simple vista, el ataque por picadura sobre la superficie del material una vez terminado el ensayo.

No se observa repasivación de las picaduras al hacer la curva de retorno para ninguna de las soluciones con NaCl ensayadas.

Tabla IV. Parámetros de las Figura 26 para el acero al carbono.

% NaCl (masa)	E_{corr} (V _{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V _{ESC})	E_{prot} (V _{ESC})
0,0	-0,312	1,25	0,620	0,610
0,4	-0,302	2,5	0,090	—
1,0	-0,451	8,5	0,124	—
2,0	-0,625	—	—	—
3,0	-0,591	—	—	—
5,0	-0,586	—	—	—

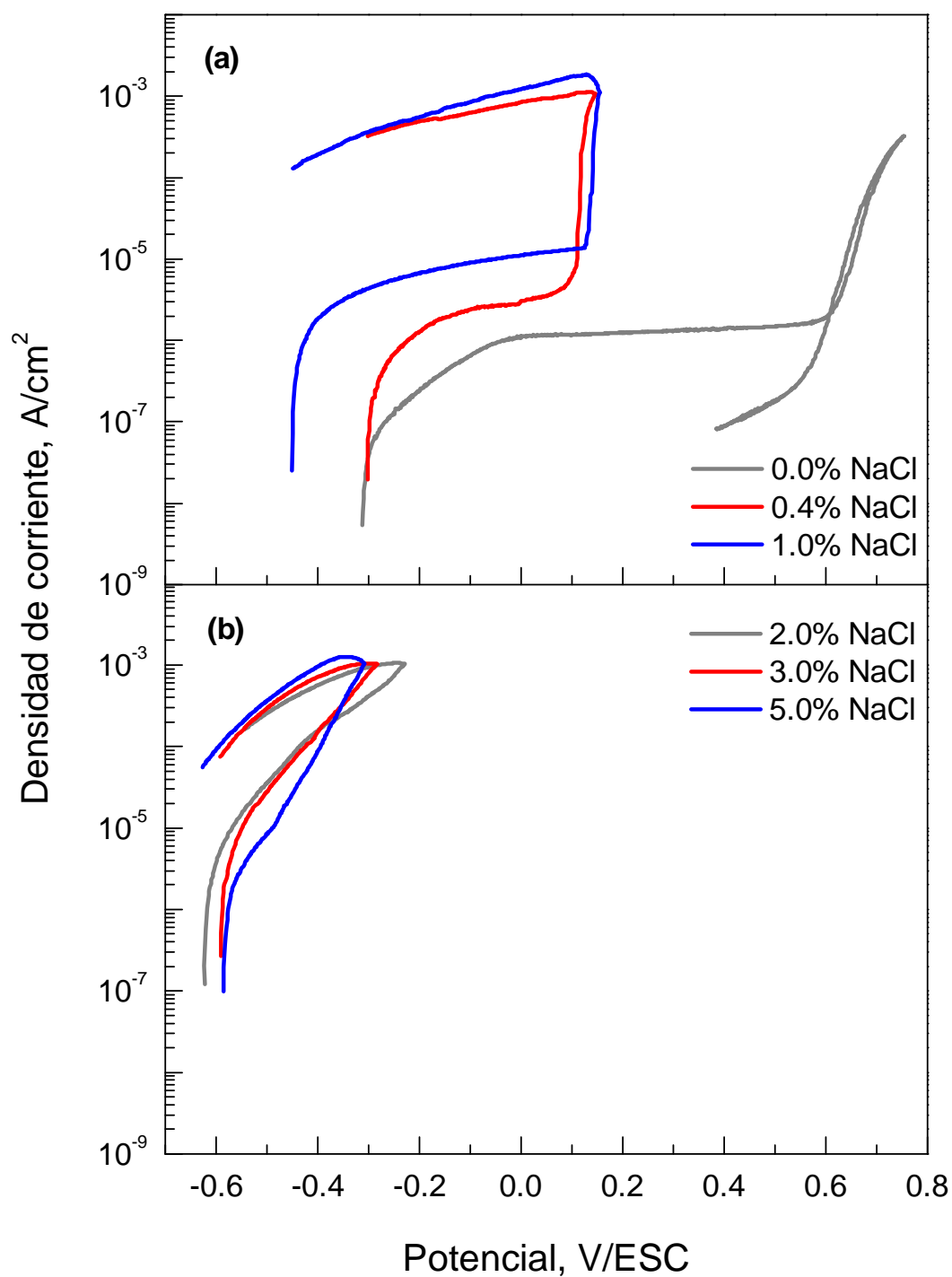


Figura 26. Curvas de polarización cíclica de acero al carbono en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con distintas concentraciones de NaCl : (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

4.1.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304

La Figura 27 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 304, utilizando como electrolito una solución saturada de Ca(OH)_2 , con concentraciones de NaCl correspondientes al 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa el comportamiento pasivo del material en dichas soluciones a partir de las curvas de polarización, con valores muy parecidos de potencial de corrosión, E_{corr} , así como de potencial crítico de picadura, E_{crit} , tal y como puede verse en la Tabla V. Esto genera que el paso de la región pasiva a la región activa defina un amplio rellano de pasividad, ΔE_{rell} , que es prácticamente del mismo valor (~ 600 mV) para todas las concentraciones de NaCl ensayadas. En ausencia de iones cloruro, ninguna evidencia de ataque puede detectarse por medio de esta técnica. El aumento súbito de la densidad de corriente que puede observarse para este material a valores del potencial superiores a 600 mV_{ESC} , como ya se expuso para el acero al carbono, se debe a la oxidación de los iones hidroxilo presentes en el electrolito, Ecuación (36) [69]. Al aumentar la concentración de NaCl en la solución el comportamiento es muy similar.

En la Figura 27 se observa que una vez alcanzado el la densidad de corriente máxima, la curva define un ciclo de histéresis. La repasivación se consigue cuando el potencial de protección, E_{prot} (ver Figura 17), alcanza el rellano de pasividad. Cuanto mayor es el ciclo de histéresis mayor resistencia encuentra el acero inoxidable a la repasivación [123,124]. Se observa que el ciclo de histéresis es extremadamente estrecho en el intervalo de concentración de NaCl entre 0% y 2,0%. No obstante, se presentan diferencias significativas en lo referente a tal fenómeno para concentraciones de NaCl iguales a 3,0% y 5,0%. En ellas se definen bucles mayores, alcanzando el máximo para la solución correspondiente al 3,0%, definiendo dos valores de E_{prot} , iguales a aproximadamente $-0,170 \text{ V}_{ESC}$ y $0,064 \text{ V}_{ESC}$ para concentraciones de NaCl iguales a 3,0% y 5,0%, respectivamente (ver Tabla V). Tal comportamiento se atribuye a la formación de picaduras microscópicas durante la polarización en sentido anódico que no dieron lugar, sin embargo, a definir un E_{crit} distinto del potencial al que se observa la oxidación de los iones hidroxilo presentes en el electrolito.

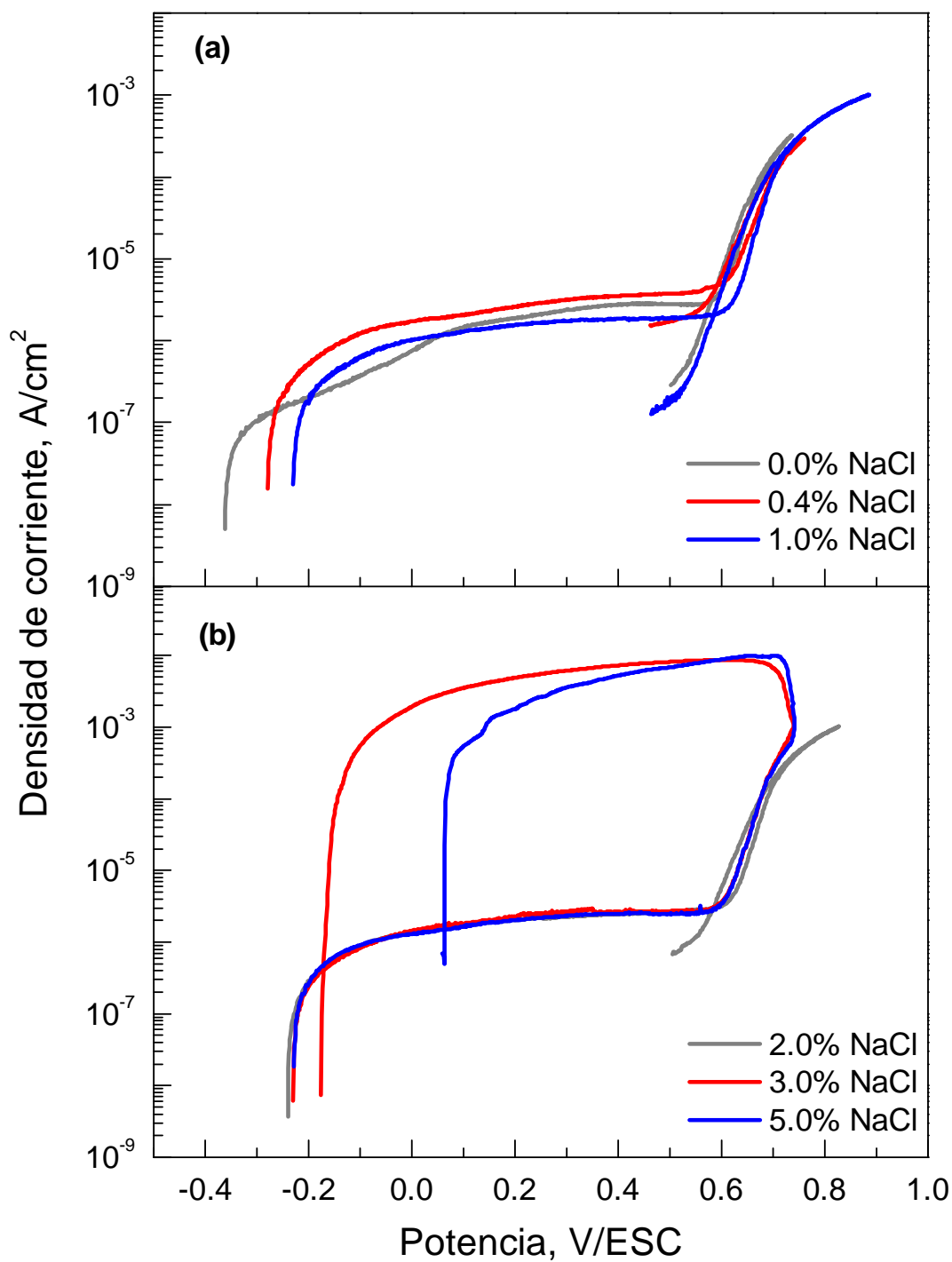


Figura 27. Curvas de polarización cíclica de acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con distintas concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Como se expuso con anterioridad en esta Memoria, el valor de E_{prot} , en comparación E_{crit} , es irreproducible y obedece a factores muy diversos. Este hecho hace complicado el justificar por qué es menor el correspondiente a la solución con contenido de NaCl igual a 3,0%, cuando ésta es, en principio, menos agresiva que aquella con contenido del 5,0%. Lo que sí puede afirmarse es que para estas dos soluciones, la concentración de iones agresivos hace que aquellas picaduras formadas en la superficie ya no puedan repasivarse con la facilidad observada para concentraciones de NaCl menores.

Por tanto, las curvas de polarización cíclica de la Figura 27 muestran que, en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, no carbonatada y contaminada con NaCl en el intervalo de concentración entre 0% y 2,0%, el acero inoxidable AISI 304 no es susceptible a la corrosión localizada mediante la imposición de valores de potencial superiores a su potencial de corrosión, E_{corr} , ya que antes de poder alcanzar el potencial crítico de picadura, E_{crit} , se da la reacción de evolución del oxígeno, Ecuación (36). No obstante, cuando la concentración de NaCl es igual a 3,0% y 5,0%, se observa como el ciclo de histéresis presenta mayores dificultades para alcanzar el potencial de protección, E_{prot} , lo que indica el desarrollo de picaduras microscópicas y, por tanto, la susceptibilidad del material al ataque localizado por picadura.

Tabla V. Parámetros de las Figura 27 para el acero inoxidable AISI 304.

% NaCl (masa)	E_{corr} (V_{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V_{ESC})	E_{prot} (V_{ESC})
0,0	-0,362	2,20	0,602	0,584
0,4	-0,279	2,80	0,600	0,592
1,0	-0,230	1,50	0,597	0,585
2,0	-0,241	2,10	0,599	0,584
3,0	-0,231	2,15	0,573	-0,170
5,0	-0,229	2,05	0,580	0,064

Mientras que para los casos en los que la solución contenía una concentración de NaCl menor al 3,0% no se observaron picaduras sobre la superficie del material una vez finalizado el ensayo, para los casos de 3,0% y 5,0% se observaron picaduras a simple vista una vez ensayados los materiales en dichas soluciones, lo que confirma el comportamiento observado en las curvas de polarización.

4.1.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060

La Figura 28 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable ACX 060 utilizando como electrolito una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con concentraciones de NaCl correspondientes al 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

La Figura 28 muestra el comportamiento pasivo del material en dichas soluciones a partir de sus curvas de polarización mostrando valores muy similares del potencial de corrosión, E_{corr} , así como del potencial crítico de picadura, E_{crit} , tal y como se observa en la Tabla VI. Esto ocasiona que el paso de la región activa a la región pasiva defina un amplio rellano de pasividad, ΔE_{rell} , que es prácticamente del mismo valor (~ 600 mV) para el material en todas las soluciones de ensayo. En ausencia de iones cloruro, no se detecta evidencia alguna de ataque mediante esta técnica. El aumento súbito de la densidad de corriente que puede observarse para este material a valores del potencial superiores a 600 mV_{ESC} , como ya se expuso para el acero al carbono y el acero inoxidable AISI 304, se debe a la oxidación de los iones hidroxilo presentes en el electrolito, Ecuación (36) [69].

Cuando la concentración de NaCl aumenta en el medio, el material muestra un comportamiento similar, a excepción del observado cuando la solución contiene NaCl en una concentración igual al 5,0%. En tales condiciones, el acero inoxidable ACX 060 presenta un E_{crit} aproximadamente 50 mV menor al mostrado por el material en el resto de las soluciones con distintas concentraciones de NaCl, indicando la susceptibilidad del ACX 060 al ataque localizado por picadura en ese medio.

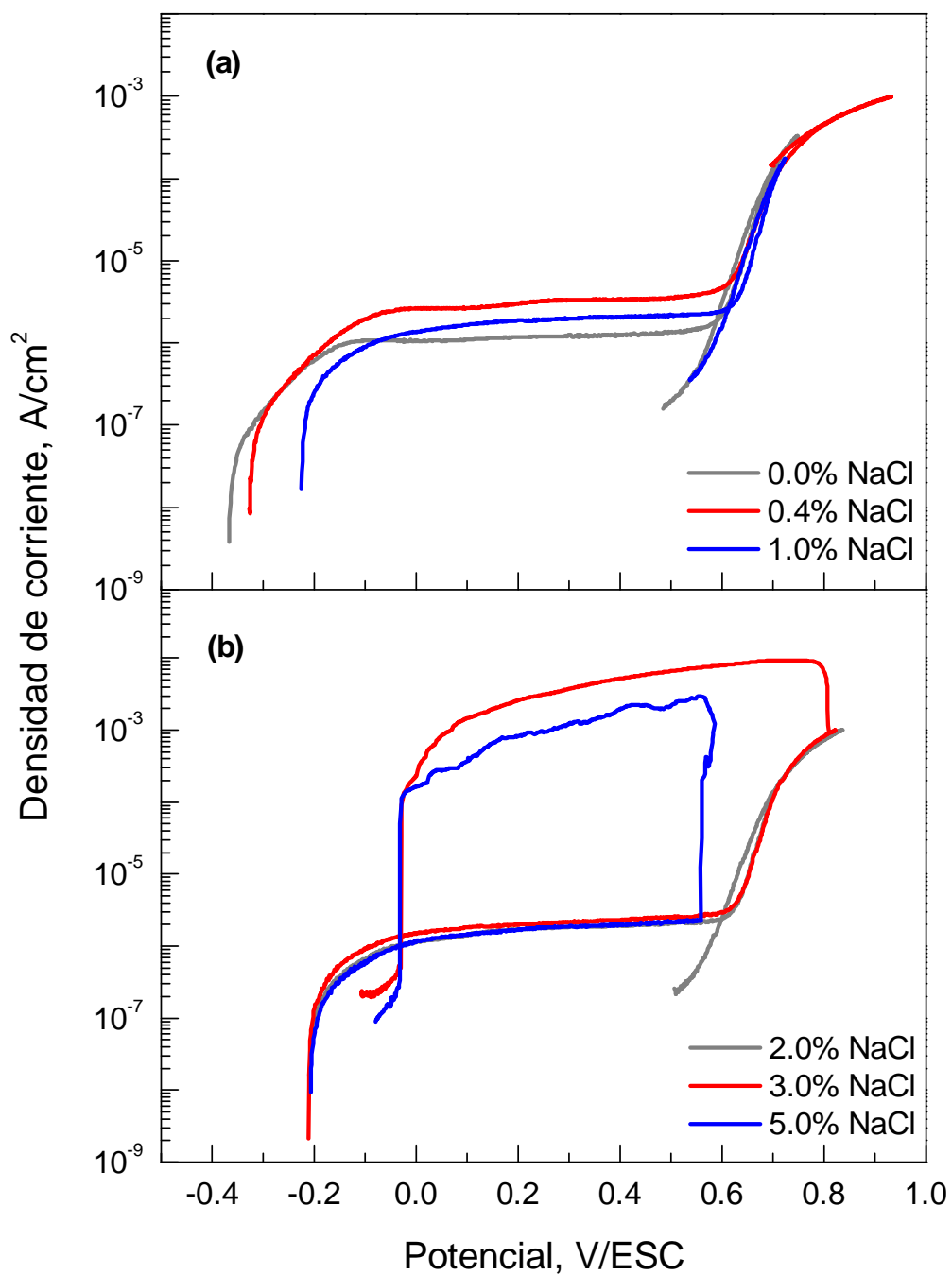


Figura 28. Curvas de polarización cíclica de acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de $Ca(OH)_2$ con distintas concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

En la Figura 28 se observa que una vez alcanzada la densidad de corriente máxima, la curva define un ciclo de histéresis. Como se ha indicado anteriormente, el punto en el que la curva interseca el rellano de pasividad da lugar al E_{prot} , conformando el ciclo de histéresis. Cuando la concentración de NaCl en la solución se encuentra en el intervalo entre 0% y 2,0%, el bucle definido es muy estrecho, garantizando la repasivación de las picaduras que pudieran producirse de manera prácticamente total, con valores de E_{prot} muy similares entre sí: 0,598 V_{ESC} , 0,609 V_{ESC} y 0,614 V_{ESC} , para concentraciones de NaCl igual a 0,0%, 1,0% y 2,0%, respectivamente (ver Tabla VI). No obstante, cuando la concentración de NaCl es igual a 3,0% y 5,0% se observa un amplio ciclo de histéresis. Curiosamente, para ambas soluciones el E_{prot} es prácticamente el mismo: -0,029 V_{ESC} y -0,031 V_{ESC} para las soluciones con concentración de NaCl igual a 3,0% y 5,0%, respectivamente (ver Tabla VI). Se puede, por tanto, afirmar que para estas dos soluciones, la concentración de iones agresivos hace que aquellas picaduras formadas en la superficie ya no puedan repasivarse con la facilidad de los casos anteriores.

Mientras que para los casos en los que la solución contenía una concentración de NaCl menor al 3,0% no se observaron picaduras sobre la superficie del material una vez finalizado el ensayo, mientras que para los casos de 3,0% y 5,0% se observaron picaduras a simple vista una vez finalizado el ensayo, lo que confirma el comportamiento observado en las curvas de polarización.

Tabla VI. Parámetros de las Figura 28 para el acero inoxidable ACX 060.

% NaCl (masa)	E_{corr} (V_{ESC})	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{crit} (V_{ESC})	E_{prot} (V_{ESC})
0,0	-0,367	1,20	0,585	0,598
0,4	-0,328	3,30	0,587	0,609
1,0	-0,225	1,80	0,599	0,614
2,0	-0,209	1,70	0,597	0,602
3,0	-0,211	2,00	0,600	-0,029
5,0	-0,207	1,80	0,558	-0,031

4.1.4 VARIACIÓN DEL E_{corr} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 29 muestra la variación del potencial de corrosión, E_{corr} , frente a la concentración de NaCl en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para cada material estudiado.

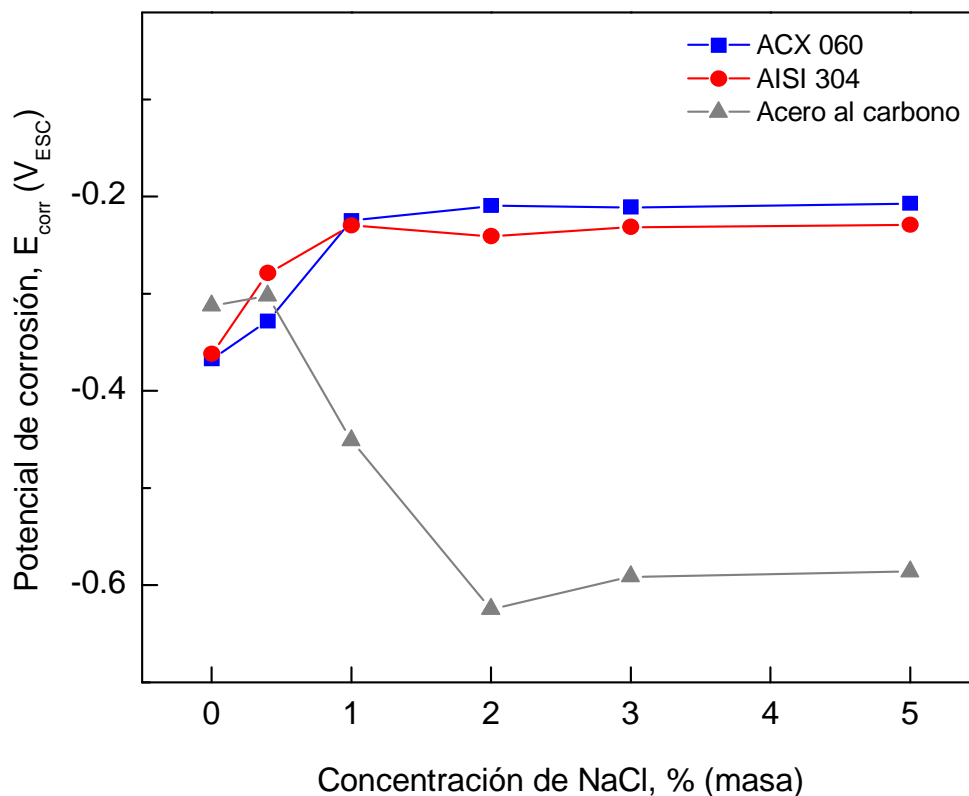


Figura 29. Variación del potencial de corrosión, E_{corr} , frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Se observa que en ausencia de NaCl, los tres aceros muestran un E_{corr} muy similar, en torno a $-300 \text{ mV}_{\text{ESC}}$, siendo especialmente llamativo que ambos aceros inoxidables presenten casi el mismo valor de potencial (aproximadamente $-360 \text{ mV}_{\text{ESC}}$). Con el aumento en la concentración de NaCl se observan dos tendencias claramente diferenciadas. Por un lado, en el acero al carbono el E_{corr} se desplaza hacia valores menos nobles, mientras que por otro, ambos aceros inoxidables, AISI 304 y ACX 060, presentan valores de E_{corr} más nobles con el aumento en la concentración de NaCl.

En el caso de ambos aceros inoxidables, se observa como el E_{corr} se desplaza hacia valores más positivos hasta alcanzar un valor aproximadamente constante alrededor de -200 mV_{ESC} cuando la concentración de NaCl es igual o superior al 1,0%.

Por otro lado, el acero al carbono muestra un umbral de aproximadamente -300 mV_{ESC} para un valor de concentración de NaCl igual a 0,4%. Por encima de esa concentración, el E_{corr} experimenta un descenso significativo, alcanzando un valor estable de aproximadamente -600 mV_{ESC} .

4.1.5 VARIACIÓN DEL E_{crit} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 30 muestra la variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , frente a la concentración de NaCl en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para cada material estudiado.

Se observa que en ausencia de iones cloruro los tres aceros muestran un E_{crit} muy parecido. Al igual que sucedía para el E_{corr} , con el aumento en la concentración de NaCl se observan dos tendencias claramente diferenciadas. En el caso del acero al carbono, se aprecia un descenso significativo del E_{crit} con la menor de las adiciones de NaCl, de aproximadamente 500 mV con respecto al mostrado en ausencia de iones cloruro. Por encima de concentraciones de NaCl superiores a 1,0%, no se observa ningún E_{crit} definido, hecho por el cual no está representado en la Figura 30.

Por otro lado, se observa que los dos aceros inoxidables presentan un comportamiento prácticamente idéntico, mostrando valores de E_{crit} muy similares, de aproximadamente 600 mV_{ESC} . Para una concentración de NaCl igual a 5,0% se aprecia un ligero descenso de E_{crit} , particularmente para el ACX 060, hasta un valor aproximadamente 50 mV inferior.

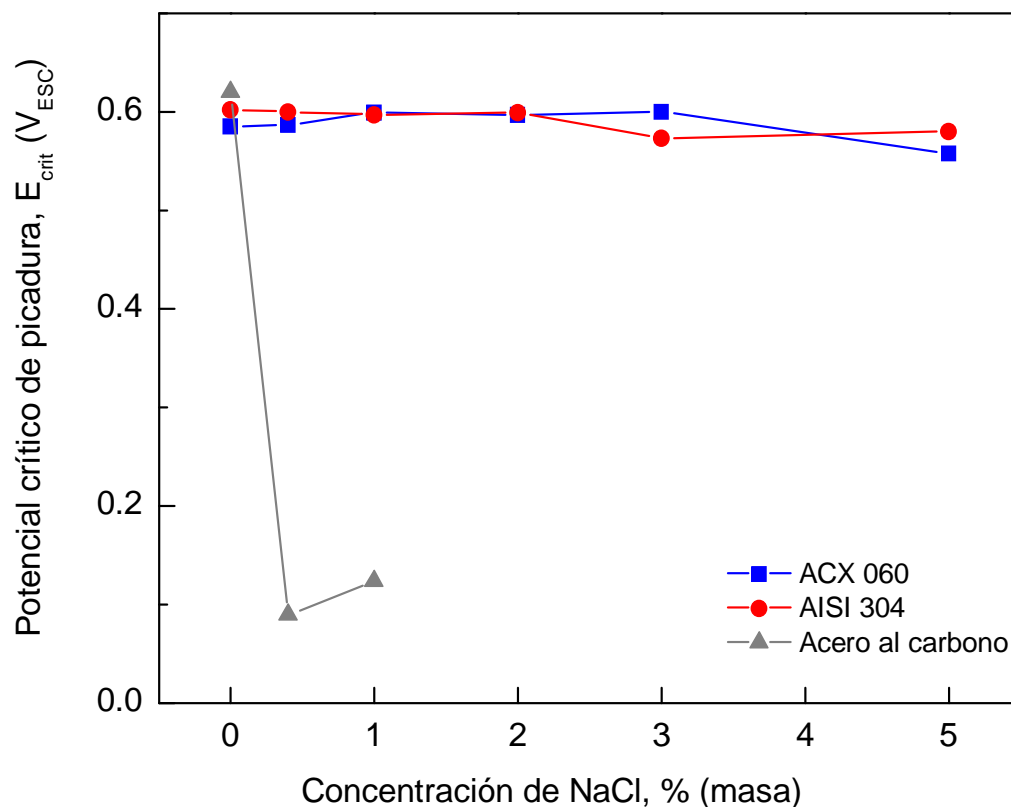


Figura 30. Variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.1.6 VARIACIÓN DEL ΔE_{rell} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 31 muestra la variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , frente a la concentración de NaCl en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para cada material estudiado.

Se observa que en ausencia de NaCl los tres aceros presentan rellanos de pasividad similares, aproximadamente de 630 mV, siendo el mayor el correspondiente al acero inoxidable ACX 060 y el menor el correspondiente al acero al carbono. Con la presencia de NaCl, se aprecia un descenso significativo del ΔE_{rell} para el acero al carbono hasta alcanzar una concentración de NaCl superior al 1,0%, valor por encima del cual no se observa ΔE_{rell} definido (Ver Figura 26 (b)).

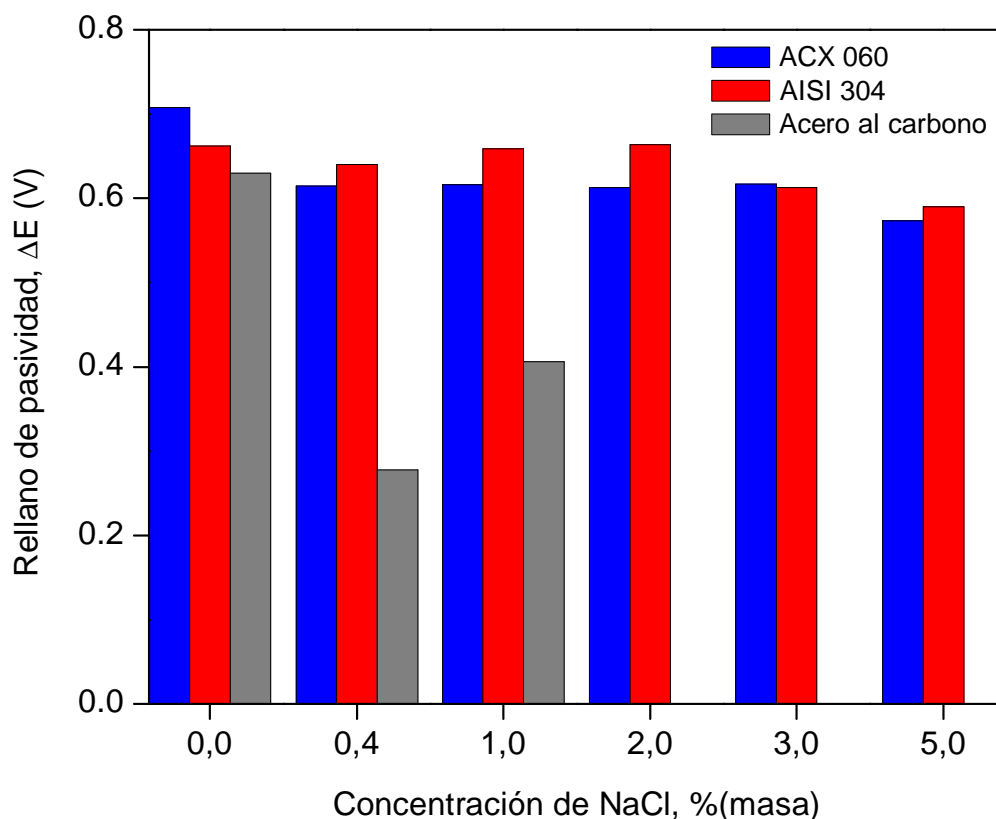


Figura 31. Variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Por otro lado, los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 muestran una tendencia mucho menos acusada que el acero al carbono. Se observa una disminución de ΔE_{rell} correspondiente al ACX 060, que se mantiene casi constante en el intervalo de concentración de NaCl entre 0,4% y 3,0%. En el caso del AISI 304, no se observa variación significativa con la mínima adición de NaCl ensayada. Para concentraciones de NaCl superiores al 2,0%, el rellano de pasividad del AISI 304 desciende mientras que el ACX 060 se mantienen casi inalterado. Para la concentración máxima de NaCl estudiada, ambos disminuyen por debajo de los 600 mV_{ESC} presentando, pese a dicho descenso, un valor muy similar.

4.1.7 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN

La Figura 32 muestra los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , resultantes de aplicar el método de intersección a los tres aceros estudiados en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl.

Se observa como en ausencia de NaCl la i_{corr} es prácticamente idéntica para los tres materiales. Sin embargo, cuando el NaCl está presente en la solución, el acero al carbono muestra un aumento notable en la densidad de corriente de corrosión, de un orden de magnitud, con respecto a los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Al incrementarse la concentración de NaCl en la solución, los valores de i_{corr} continúan mostrando la misma tendencia, aumentando de manera regular. Se observa que al alcanzarse concentraciones de NaCl iguales o superiores al 2%, la i_{corr} para el acero al carbono aumenta notablemente de nuevo, manteniéndose relativamente estable en dicho intervalo de concentración.

Los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 muestran un comportamiento casi idéntico, con valores de i_{corr} similares en todo el intervalo de concentración ensayado. Se observa que la densidad de corriente de corrosión aumenta con el incremento en la concentración de NaCl de manera regular, a excepción del valor observado para el acero inoxidable ACX 060 cuando la concentración de NaCl es igual al 1,0%, que muestra una ligera dispersión.

Por lo tanto, los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , directamente proporcional a la velocidad de corrosión, muestran la relación existente entre la estabilidad del material frente a la corrosión en el E_{corr} y la concentración de NaCl, confirmándose la relación inversa que existe entre ambos parámetros.

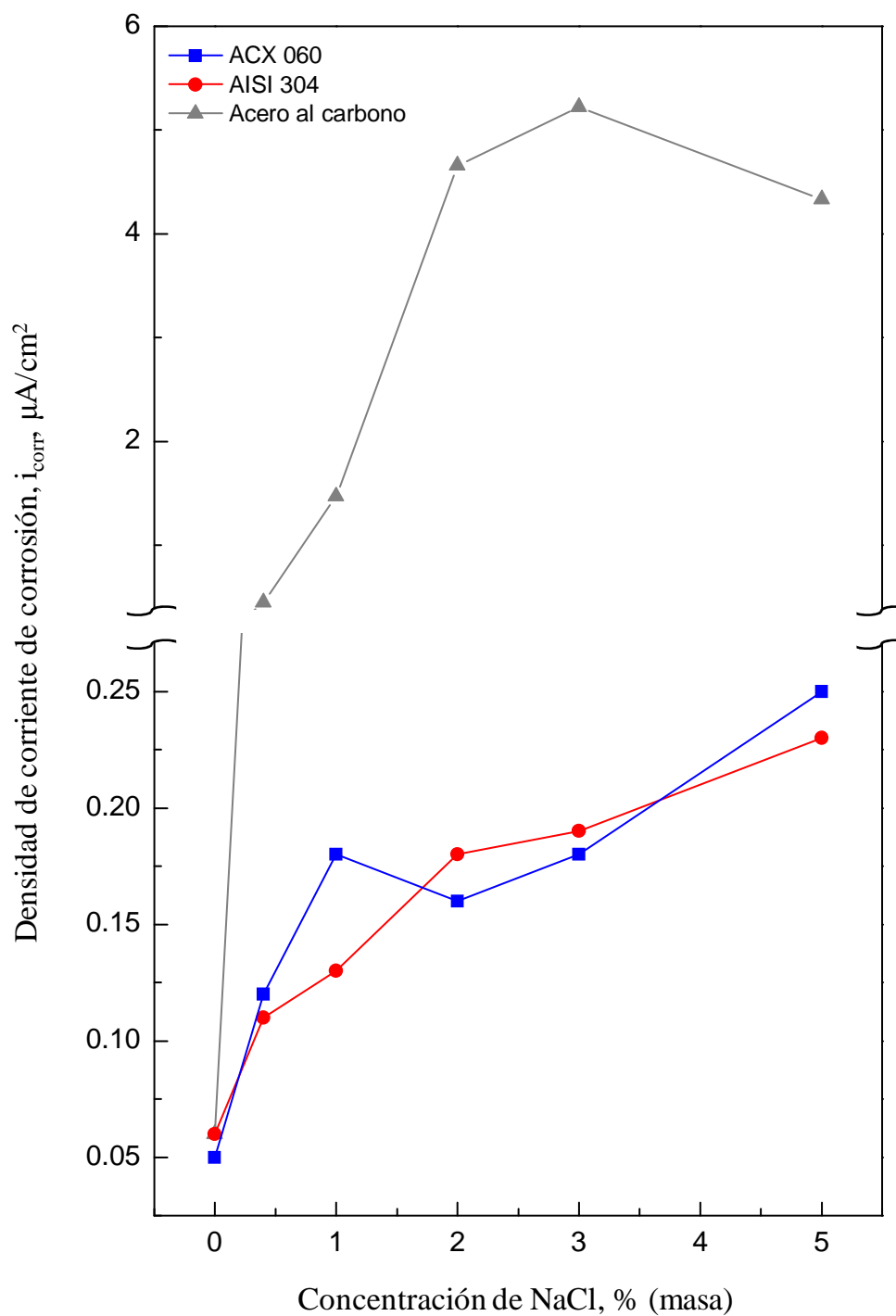


Figura 32. Representación de los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

4.2.1 ACERO AL CARBONO

La Figura 33 muestra los diagramas de Nyquist del acero al carbono utilizando como electrolito una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con concentraciones de NaCl correspondientes al 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Puede observarse un comportamiento capacitivo con la formación de un semicírculo bien definido y ligeramente aplanado, con el centro situado debajo del eje real. El hecho de que el centro del semicírculo esté situado por debajo del eje real puede asociarse a que la superficie del acero no sea homogénea, dando lugar a dispersión en la constante de tiempo. La Figura 33 muestra también los datos de la simulación. Se observa que existe una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los últimos puntos del diagrama de Nyquist, correspondientes a valores bajos de frecuencia inferiores a aproximadamente 4×10^{-4} Hz mostraron una elevada dispersión, probablemente debido a la inestabilidad del sistema o al efecto del ruido durante la medida, por lo que no se incluyeron en la Figura 33.

Los resultados experimentales de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 34. El circuito eléctrico equivalente propuesto para la simulación de los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente ha sido utilizado anteriormente en sistemas similares al estudiado en la presente investigación [79,90,125]. El condensador que simula la doble capa electroquímica, C_{dc} , de la Figura 23 ha sido reemplazado por un elemento de fase constante, CPE, con el fin de simular respuestas capacitivas no-ideales en los fenómenos de doble-capa electroquímica. R_e representa la resistencia óhmica de la solución acuosa y está definida por el punto de corte del diagrama de Nyquist con el eje real (Z') a elevadas frecuencias, el CPE representa la interfase capa pasiva/electrolito y R_{tc} representa la resistencia de transferencia de carga, definida por el diámetro de la semicircunferencia extrapolada hasta intersectar al eje real (Z') a bajas frecuencias. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla VII.

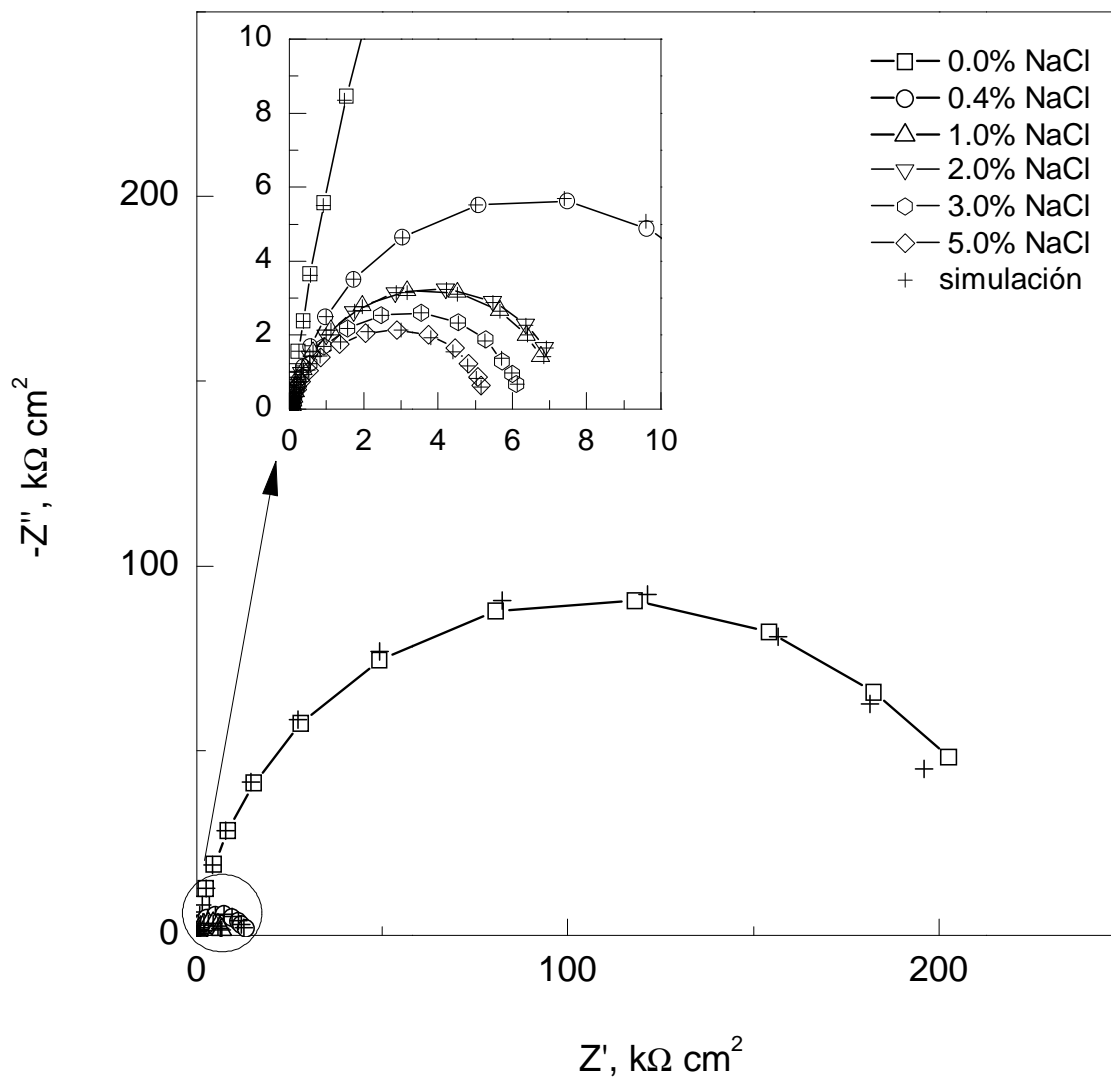


Figura 33. Diagramas de Nyquist del acero al carbono en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl : 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

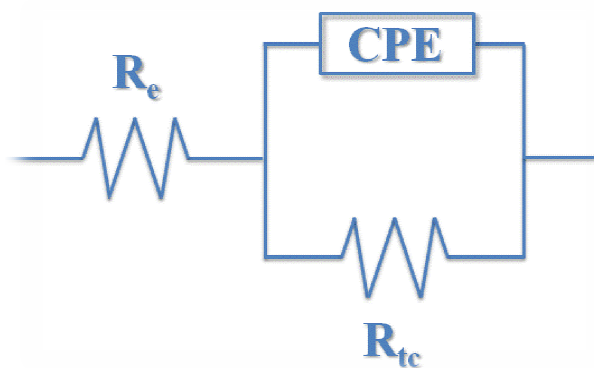


Figura 34. Circuito eléctrico equivalente, EEC, que simula los datos experimentales de los diagramas de impedancia para el acero al carbono en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl .

Tabla VII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero al carbono en solución saturada de Ca(OH)_2 con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	R_e (Ωcm^2)	R_{tc} ($M\Omega\text{cm}^2$)	Y_p ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha)}$)	α
0,0	177,3	0,212	3,06	0,920
0,4	99,2	0,013	44,4	0,914
1,0	66,3	0,008	45,8	0,921
2,0	42,3	0,007	50,8	0,910
3,0	29,9	0,006	61,3	0,880
5,0	19,9	0,005	73,8	0,875

En la Tabla VII se observa que el valor de la resistencia del electrolito, R_e , es cada vez menor a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución. La conductividad de una solución acuosa depende de manera directa de la concentración de especies iónicas disueltas en ella. Por lo tanto, al disolver una sal como el NaCl en la solución saturada de Ca(OH)_2 e incrementar la concentración iónica de la misma, se obtiene una mayor conductividad eléctrica, y esto se observa en una disminución de la resistencia óhmica al paso de corriente a través del electrolito.

Con respecto a la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , se observa que desciende con el incremento en la concentración de NaCl. Esto indica que, a medida que la concentración de NaCl aumenta en la solución, la resistencia a la corrosión es menor. Este hecho se observa de manera directa por la disminución del diámetro de la semicircunferencia extrapolada hasta intersectar al eje real (Z') que presentan los diagramas de Nyquist de la Figura 33. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para el mismo material y las mismas soluciones en los ensayos de polarización, donde se observa un descenso de la pasividad desde la menor concentración de NaCl ensayada.

Los valores de Y_p y α , parámetros del CPE, indican, igualmente, el efecto que la adición de NaCl, así como su concentración en el electrolito, tiene sobre el sistema. Diversos investigadores han observado que ambos parámetros están relacionados con la homogeneidad de la superficie del electrodo sobre el que tiene lugar el proceso de

corrosión [79,103,126,127]. Según estos estudios, un aumento en el valor de Y_p y un descenso en el valor de α (partiendo de la situación en la que $\alpha = 1$ para un condensador ideal) son hechos característicos de procesos en los que se produce una pérdida de homogeneidad superficial en el electrodo. Esta pérdida de homogeneidad puede deberse, por ejemplo, a fenómenos de corrosión.

En la Tabla VII se observa como Y_p aumenta con la concentración de NaCl, siendo notable el hecho de que con la mínima adición de NaCl el valor de Y_p aumenta en un orden de magnitud. En términos del parámetro α , se observa una ligera disminución con el aumento en la concentración de NaCl. Estos hechos indican una variación en la doble-capa electroquímica así como una mayor susceptibilidad frente a la corrosión del acero al carbono en solución saturada de Ca(OH)_2 a medida que la concentración de NaCl aumenta.

4.2.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304

La Figura 35 muestra los diagramas de Nyquist para el acero inoxidable AISI 304 utilizando como electrolito una solución saturada de Ca(OH)_2 con concentraciones de NaCl correspondientes al 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa un comportamiento capacitivo, con la formación de un semicírculo bien definido y ligeramente aplanado. Como se explicó para el acero al carbono, el hecho de que el centro del semicírculo esté situado por debajo del eje real se asocia a que la superficie del acero inoxidable es poco homogénea. La Figura 35 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Figura 35 muestra, adicionalmente, los diagramas de Bode correspondientes al sistema, donde se observa la presencia de dos constantes de tiempo estrechamente solapadas, imposibles de detectar en el diagrama de Nyquist, que justifican la utilización del EEC propuesto. Éstas se manifiestan como dos hombros en la gaussiana definida por la variación del ángulo de fase, ϕ , con la frecuencia.

Los resultados experimentales obtenidos de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 36, que contiene dos constantes de tiempo. Se observa que la Figura 36 contiene dos elementos de fase constante, CPE, con el fin de simular respuestas capacitivas no-ideales en los fenómenos de la doble capa electroquímica y la interfase capa pasiva/metal base.

En el ECC propuesto, R_e representa la resistencia óhmica del electrolito y está definida por el punto de intersección del diagrama de Nyquist con el eje real (Z') a elevadas frecuencias; la constante de tiempo (τ_1) a valores elevados de frecuencia ($\tau_1 = CPE_1 - R_1$) representa la interfase capa pasiva/electrolito, asociada por muchos autores a procesos de oxidación-reducción en la capa pasiva, principalmente a la transformación de compuestos de Fe^{2+} a Fe^{3+} [77,78,128,129]; y la constante de tiempo (τ_2) a valores bajos de frecuencia representa el proceso de transferencia de carga, asociado al fenómeno de corrosión, constituida por CPE_2 , que representa el proceso de doble capa electroquímica entre el metal base y la película pasiva, y R_{tc} que representa la resistencia de transferencia de carga, definida por el diámetro de la semicircunferencia extrapolada hasta intersectar el eje real ($\tau_2 = CPE_2 - R_{tc}$). La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla VIII.

El circuito eléctrico equivalente propuesto ha sido utilizado anteriormente por otros autores para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos en medios que simulan la solución contenida en los poros del hormigón y en medios alcalinos [78,128-131].

En la Tabla VIII se observa que el valor de R_e es menor a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución. La explicación a este hecho es idéntica a la ya comentada para el acero al carbono y está directamente relacionada con el aumento en la conductividad de las soluciones.

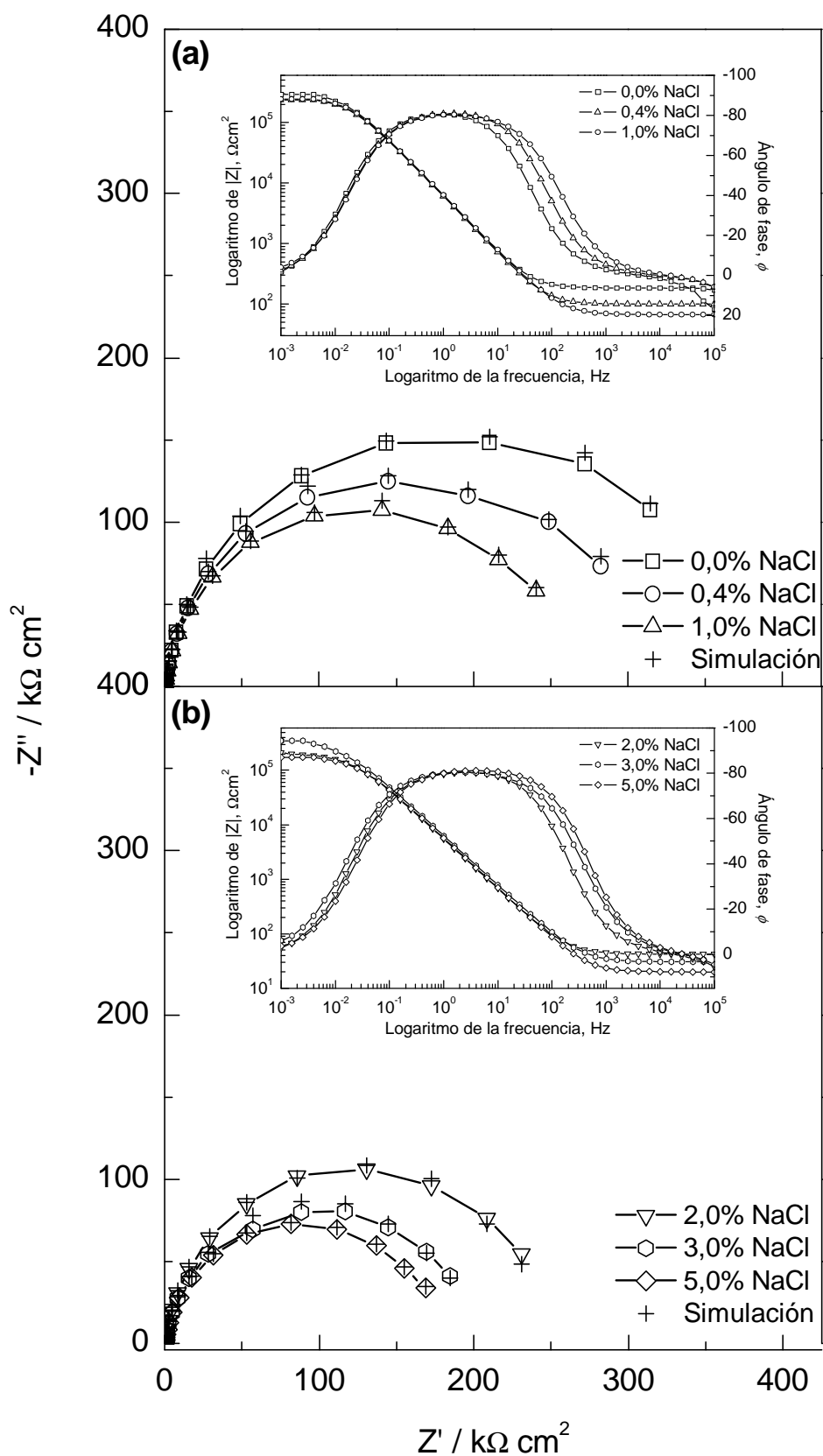


Figura 35. Diagramas de Nyquist y de Bode del acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl: 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

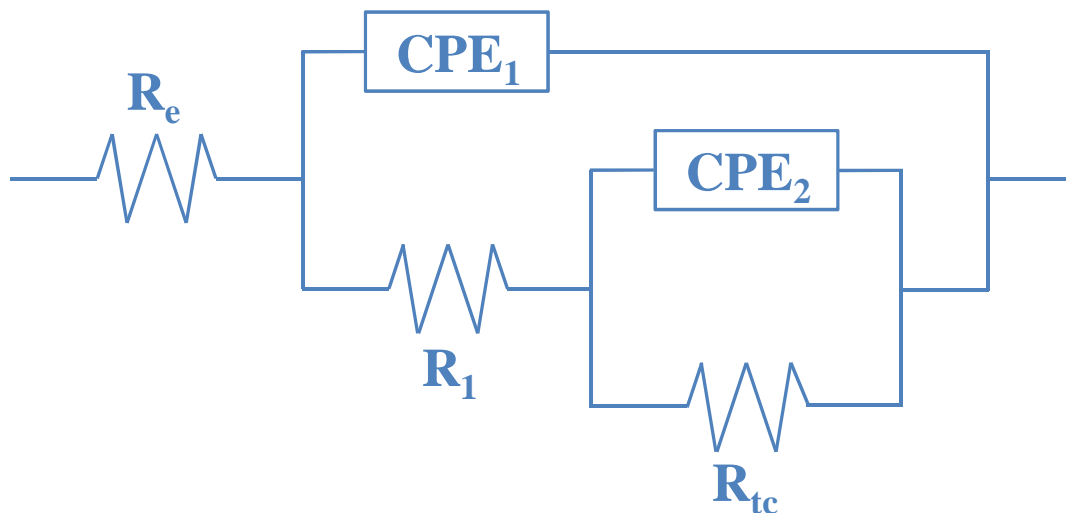


Figura 36. Representación esquemática del circuito eléctrico equivalente que simula los datos experimentales de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl.

Tabla VIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	R_e (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p1} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_{tc} ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p2} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2
0,0	183,7	0,433	24,5	0,941	0,359	4,56	0,800
0,4	99,54	0,271	22,4	0,963	0,301	4,70	0,803
1,0	66,46	0,162	24,8	0,922	0,252	7,17	0,801
2,0	42,45	0,127	22,3	0,967	0,250	8,32	0,818
3,0	32,05	0,165	25,9	0,945	0,196	8,24	0,772
5,0	20,06	0,172	24,0	0,953	0,177	8,87	0,780

Los resultados de la simulación obtenidos para la primera constante de tiempo (R_1 , Y_{p1} , α_1), correspondiente a valores elevados de frecuencia, muestran la disminución del valor de R_1 al aumentar la concentración de NaCl (ver Tabla VIII). Esto indica que la resistencia disminuye progresivamente a medida que la presencia de iones cloruro se incrementa en la solución. No obstante, se observa cómo tanto los valores de Y_{p1} como de α_1 , parámetros asociados al CPE_1 , permanecen casi inalterados al aumentar la

concentración de NaCl. Teniendo en cuenta que dichos parámetros están relacionado con la homogeneidad de la superficie del electrodo sobre el que tiene lugar el proceso [79], la poca variación de los mismos indica estabilidad sobre la superficie de la capa pasiva para el material en las soluciones ensayadas. Diversos autores han observado y descrito este fenómeno anteriormente en solución saturada de Ca(OH)_2 , asociando la transformación de $\gamma\text{-FeOOH}$ a Fe_3O_4 como la responsable de tal comportamiento [81,128,132,133].

En lo referente a la segunda constante de tiempo (R_{tc} , Y_{p2} , α_2), asociada al proceso de transferencia de carga, se observa en la Tabla VIII que el valor de R_{tc} presenta la misma tendencia que la mostrada por el material para la primera constante de tiempo (τ_1). A medida que la concentración de NaCl aumenta en la solución, el valor de R_{tc} desciende, indicando una menor resistencia frente al fenómeno de corrosión.

Con respecto a los parámetros asociados a CPE_2 , se observa un ascenso de Y_{p2} y un ligero descenso de α_2 con el aumento en la concentración de NaCl. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, esto indican una pérdida de homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva, atribuida a la desestabilización que provoca sobre el electrodo el aumento de NaCl en la solución.

Por lo tanto, del estudio de los valores de R_{tc} y de CPE_2 , se puede afirmar que la presencia del ion cloruro tiene influencia directa en las propiedades protectoras de la película pasiva del acero inoxidable AISI 304. Ésta se vuelve menos protectora, mostrando una pérdida de homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva, y presentando una menor resistencia frente al fenómeno de corrosión a medida que la concentración de NaCl aumenta.

4.2.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060

La Figura 37 muestra los diagramas de Nyquist del acero inoxidable ACX 060 utilizando como electrólito una solución saturada de Ca(OH)_2 , con concentraciones de NaCl correspondientes al 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa un comportamiento capacitivo, con la formación de un semicírculo bien definido y ligeramente aplanado. Como se indicó tanto para el acero al carbono como para el acero inoxidable AISI 304, el hecho de que el centro del semicírculo esté situado por debajo del eje real se asocia a que la superficie del acero inoxidable es poco homogénea. La Figura 37 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los resultados experimentales obtenidos de los diagramas de impedancia se han simulado utilizando el EEC de la Figura 36. La Figura 37 contiene, adicionalmente, los diagramas de Bode correspondientes al sistema. Se observa la presencia de dos constantes de tiempo estrechamente solapadas a partir de la representación del ángulo de fase, ϕ , con la variación de la frecuencia, imposibles de detectar mediante los diagramas de Nyquist.

En el EEC propuesto, utilizado también para la simulación de los resultados experimentales del acero inoxidable AISI 304, los distintos elementos eléctricos representan los mismos procesos descritos anteriormente. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla IX.

Tabla IX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	R_e (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p1} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_{tc} ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p2} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2
0,0	176,3	0,516	24,2	0,943	0,329	4,35	0,790
0,4	97,95	0,500	25,4	0,919	0,279	4,30	0,781
1,0	63,34	0,477	25,6	0,984	0,251	6,46	0,805
2,0	38,37	0,534	26,6	0,920	0,247	7,92	0,772
3,0	29,90	0,498	24,2	0,951	0,241	7,71	0,760
5,0	19,94	0,327	26,0	0,953	0,220	7,24	0,761

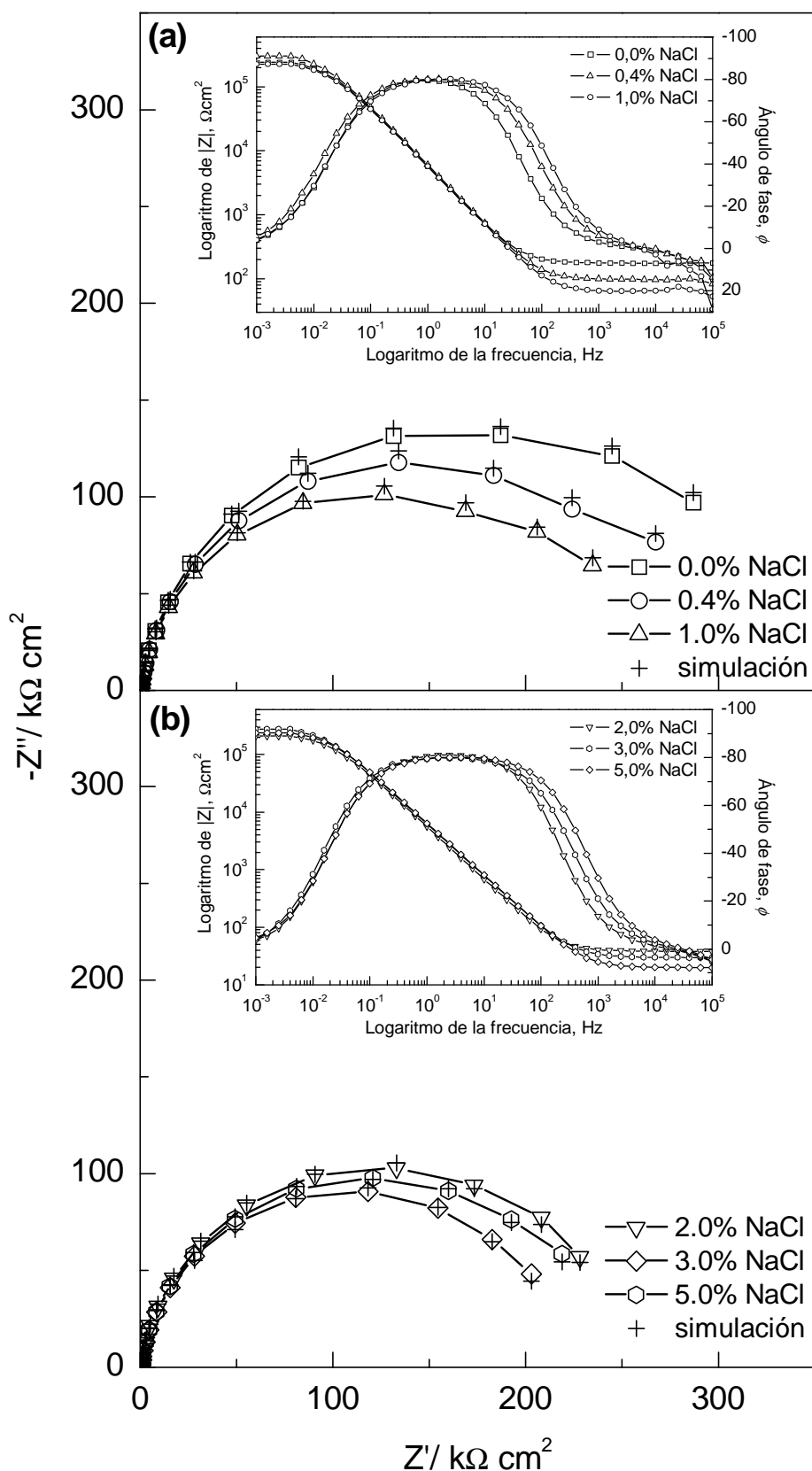


Figura 37. Diagramas de Nyquist y de Bode del acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl: 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

En la Tabla IX se observa que el valor de R_e es menor a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución. La explicación a este hecho es idéntica a las ya comentadas para acero al carbono y el acero inoxidable AISI 304, y está directamente relacionada con el aumento en la conductividad de las soluciones al incrementarse en ellas la concentración de NaCl.

Los resultados de la simulación obtenidos para la primera constante de tiempo (R_l , Y_{p1} , α_1), correspondiente a valores elevados de frecuencia, muestran la disminución de R_l al aumentar la concentración de NaCl. Esto indica que la resistencia a los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar en la doble capa-electroquímica formada por el electrolito y la película pasiva disminuye progresivamente a medida que la presencia de NaCl se incrementa en la solución. Por otro lado, se observa como el valor de Y_{p1} , pese a permanecer relativamente estable en todo el rango de concentración de NaCl ensayado, muestra un ligero ascenso al aumentar la presencia de NaCl en el medio. Considerando que dicho parámetro es indicativo de la homogeneidad de la superficie del electrodo [79], este incremento indica una variación sobre la superficie de la capa pasiva, que se vuelve menos homogénea como consecuencia de una mayor susceptibilidad a los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar sobre la superficie al aumentar la concentración de NaCl. Al igual que en el caso del acero inoxidable AISI 304, se atribuye este proceso a la transformación de γ -FeOOH a Fe_3O_4 [81,128,132,133]. Por tanto, los valores de Y_{p1} y R_l indican la relación que muestra la homogeneidad de la superficie de la película pasiva con la presencia de NaCl.

En lo referente a la segunda constante de tiempo (R_{tc} , Y_{p2} , α_2), asociada al proceso de transferencia de carga, se observa en la Tabla IX que el valor de R_{tc} presenta la misma tendencia que la mostrada por el material para la constante de tiempo a elevadas frecuencias. A medida que la concentración de NaCl aumenta en la solución, el valor de R_{tc} desciende, indicando una menor resistencia frente al fenómeno de corrosión.

Con respecto a los parámetros asociados a CPE_2 , se observa el ascenso del valor de Y_{p2} y el ligero descenso de α_2 con el incremento en la concentración de NaCl, manifestándose en una pérdida de homogeneidad de la superficie de la interfase

metal/capa pasiva, atribuida a la desestabilización que provoca sobre el electrodo el aumento de NaCl en la solución.

4.2.4 VARIACIÓN DE R_{tc} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 38 muestra la variación de la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , frente a la concentración de NaCl en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para cada material estudiado.

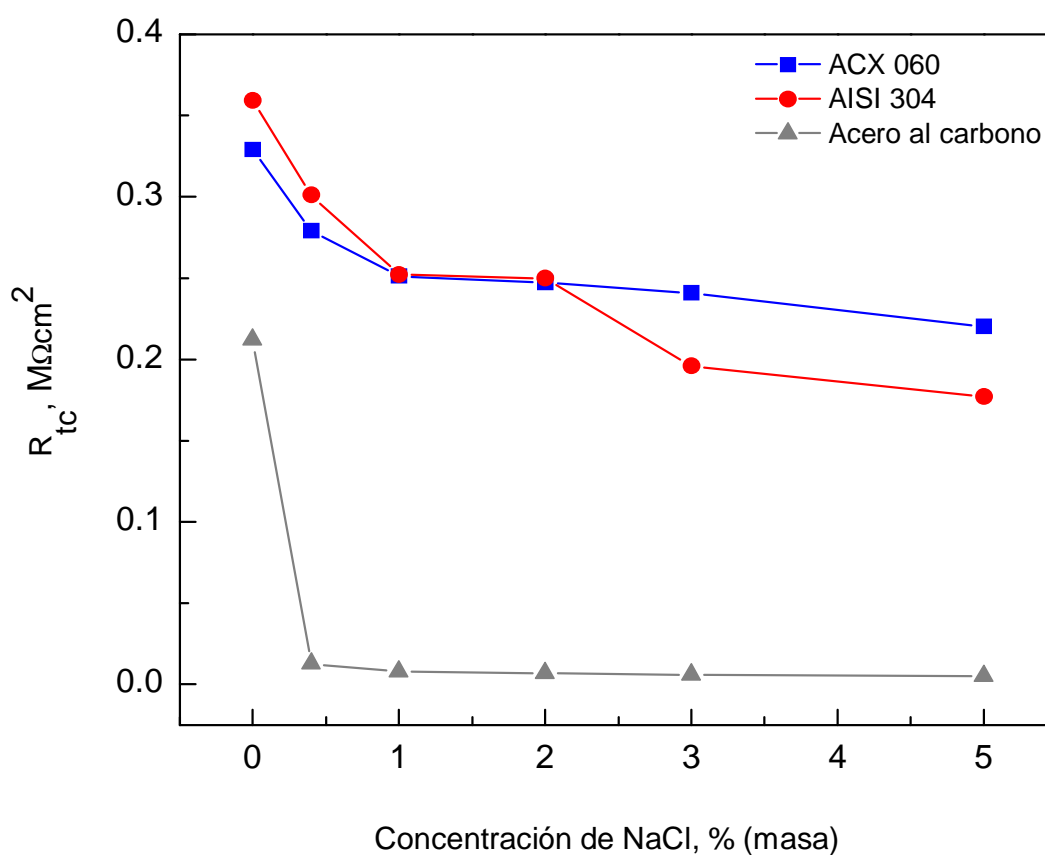


Figura 38. Variación de la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Se observa que en ausencia de iones cloruro, el acero al carbono presenta los valores más bajos de R_{tc} , tendencia que se mantiene para todas las concentraciones de NaCl ensayadas. Esto indica que es el material que menor resistencia presenta frente al fenómeno de corrosión de los tres aceros estudiados. Con la presencia de NaCl en la

solución, el valor de R_{tc} desciende notablemente, en un orden de magnitud. Al incrementarse la concentración de NaCl en la solución, los valores de R_{tc} continúan descendiendo, aunque de manera menos acusada, llegando a mostrar dos órdenes de magnitud de diferencia con respecto a los obtenidos en ausencia de NaCl, como se muestra en la Tabla VII.

Los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 presentan valores de R_{tc} muy similares en ausencia de iones cloruro y cuando la concentración de NaCl es igual a 0,4%, siendo ligeramente mayores los correspondientes al acero inoxidable AISI 304 ($\sim 0,025 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$). Cuando la concentración de NaCl aumenta a 1,0% y 2,0%, el valor de R_{tc} para ambos materiales se iguala. No obstante, al alcanzarse las máximas concentraciones de NaCl en la solución, 3,0% y 5,0%, se observan las diferencias más significativas. Para tales concentraciones de NaCl, el acero inoxidable ACX 060 muestra valores más elevados de R_{tc} que el AISI 304 (0,045 y 0,043 $\text{M}\Omega\text{cm}^2$, respectivamente), indicando una mayor resistencia frente al fenómeno de corrosión del ACX 060.

Por lo tanto, del estudio de los valores de R_{tc} de los tres materiales ensayados en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminada con diferentes concentraciones de NaCl, se observa como el acero al carbono es el más susceptible frente al fenómeno de corrosión de los tres. Ambos aceros inoxidables presentan un comportamiento muy similar en los distintos medios de ensayo. La diferencia más importante entre ambos se observa para las concentraciones más elevadas de NaCl, donde el acero inoxidable ACX 060 presenta una mayor resistencia frente a la corrosión que el AISI 304.

4.2.5 VARIACIÓN DE Y_p e Y_{p2} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 39 muestra la variación de Y_p e Y_{p2} para el acero al carbono y los aceros inoxidable ACX 060 y AISI 304, respectivamente, frente a la concentración de NaCl en solución saturada de Ca(OH)_2 para cada material estudiado.

Se observa que en ausencia de iones cloruro el acero al carbono presenta un valor de Y_p muy similar al mostrado por ambos aceros inoxidable. Sin embargo, con la presencia de NaCl en la solución, Y_p sufre un aumento notable, incrementándose en un orden de magnitud con respecto al valor observado en ausencia de NaCl. Con el aumento en la concentración de NaCl, el valor de Y_p muestra un incremento constante para todo el rango de concentración ensayado.

Los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 presentan un comportamiento muy similar, con tendencias prácticamente idénticas, como se observa en la Figura 39. Ambos presentan valores muy similares de Y_{p2} en ausencia de iones cloruro, así como cuando la solución contiene un porcentaje de NaCl igual al 0,4%. Cuando la concentración de NaCl aumenta en la solución, ambos experimentan un ascenso importante en los valores de Y_{p2} , mostrando un incremento progresivo de los mismos con la concentración de NaCl.

Por lo tanto, tanto el acero al carbono como los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 experimentan variación en sus superficies con la presencia e incremento de NaCl en el medio. Entre ambos aceros inoxidable, la tendencia observada muestra un comportamiento similar. Es interesante destacar como los valores de Y_{p2} para el acero inoxidable AISI 304 son ligeramente mayores que los correspondientes al ACX 060, indicando una mayor sensibilidad frente al NaCl en el potencial de corrosión del AISI 304 frente al ACX 060.

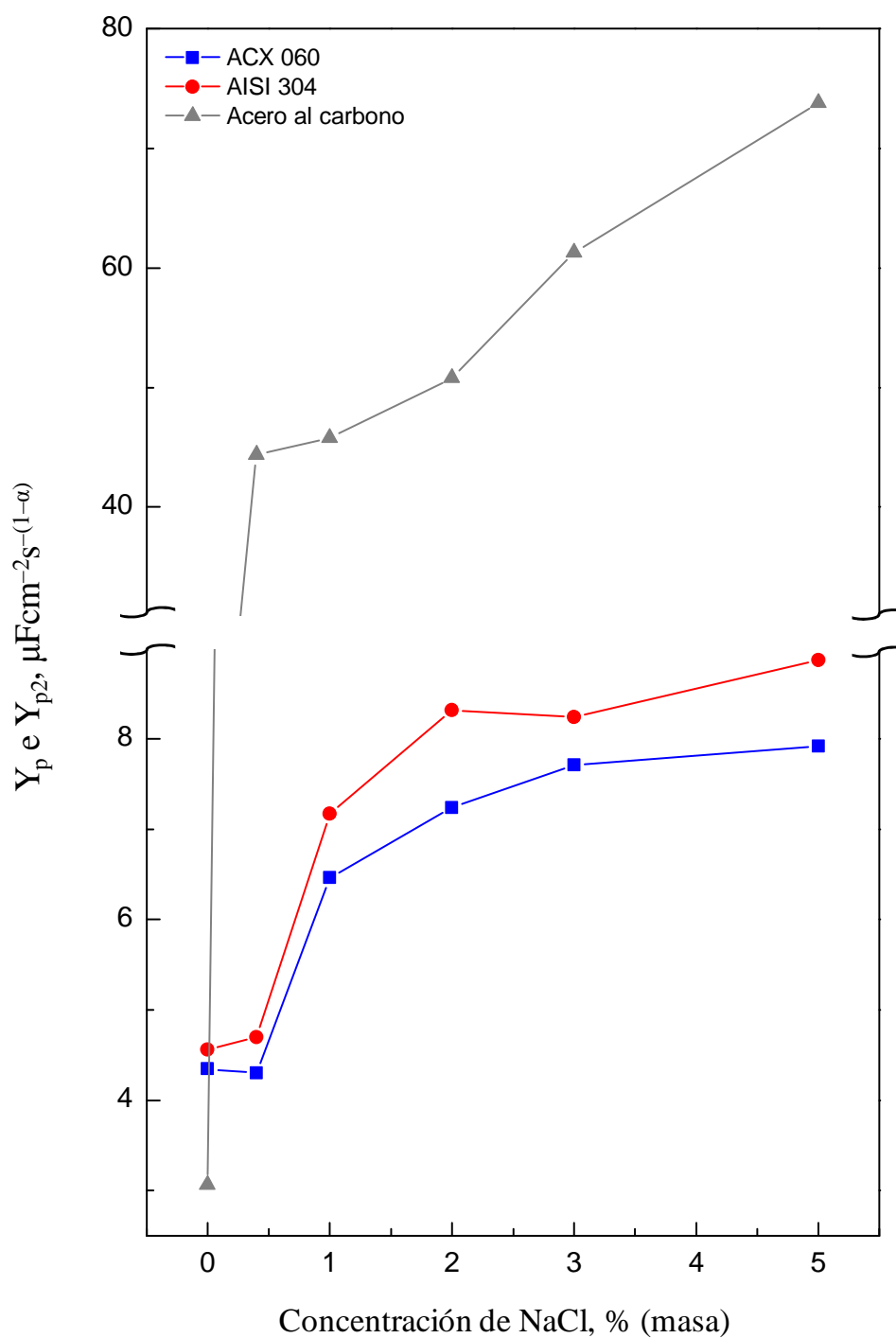


Figura 39. Variación de los parámetros Y_p (acero al carbono) e Y_{p2} (aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060) frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución saturada de $Ca(OH)_2$.

4.2.6 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Tabla X muestra los valores tanto de β_a y β_c , como los de la constante B para cada acero inoxidable en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl , obtenidos mediante corriente continua utilizando las curvas de polarización. En el caso del acero al carbono, se utilizaron los valores bibliográficos de 52 mV para el estado pasivo (empleado para el sistema en ausencia de NaCl y concentraciones de 0,4% y 1,0%, de acuerdo con las curvas de polarización de dicho material) y 26 mV para el estado activo (empleado para el resto de sistemas en los que la concentración de NaCl se encuentra en el intervalo de 2,0% a 5,0%).

Una vez determinados los valores de la constante B , se determinó la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , aplicando la relación de *Stern–Geary*, Ecuación (30), donde R_p se define por la suma de R_l y R_{tc} , al representar R_p el punto en el que el diagrama de impedancia interseca al eje real (Z') cuando la frecuencia tiende a cero.

Tabla X. Valores de β_a , β_c y de la constante B para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl .

% NaCl (masa)	AISI 304			ACX 060		
	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)
0,0	230,17	330,65	58,93	224,60	261,65	52,48
0,4	220,72	333,23	57,65	218,67	281,59	53,45
1,0	226,59	316,63	57,35	229,74	273,06	54,18
2,0	234,54	274,14	54,70	226,32	280,29	54,37
3,0	210,32	265,26	50,94	220,24	288,81	54,26
5,0	228,33	280,06	54,62	213,22	294,26	53,68

La Figura 40 muestra los valores la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , resultantes de aplicar la Ecuación (30) a los tres aceros estudiados en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl , frente a la concentración de NaCl .

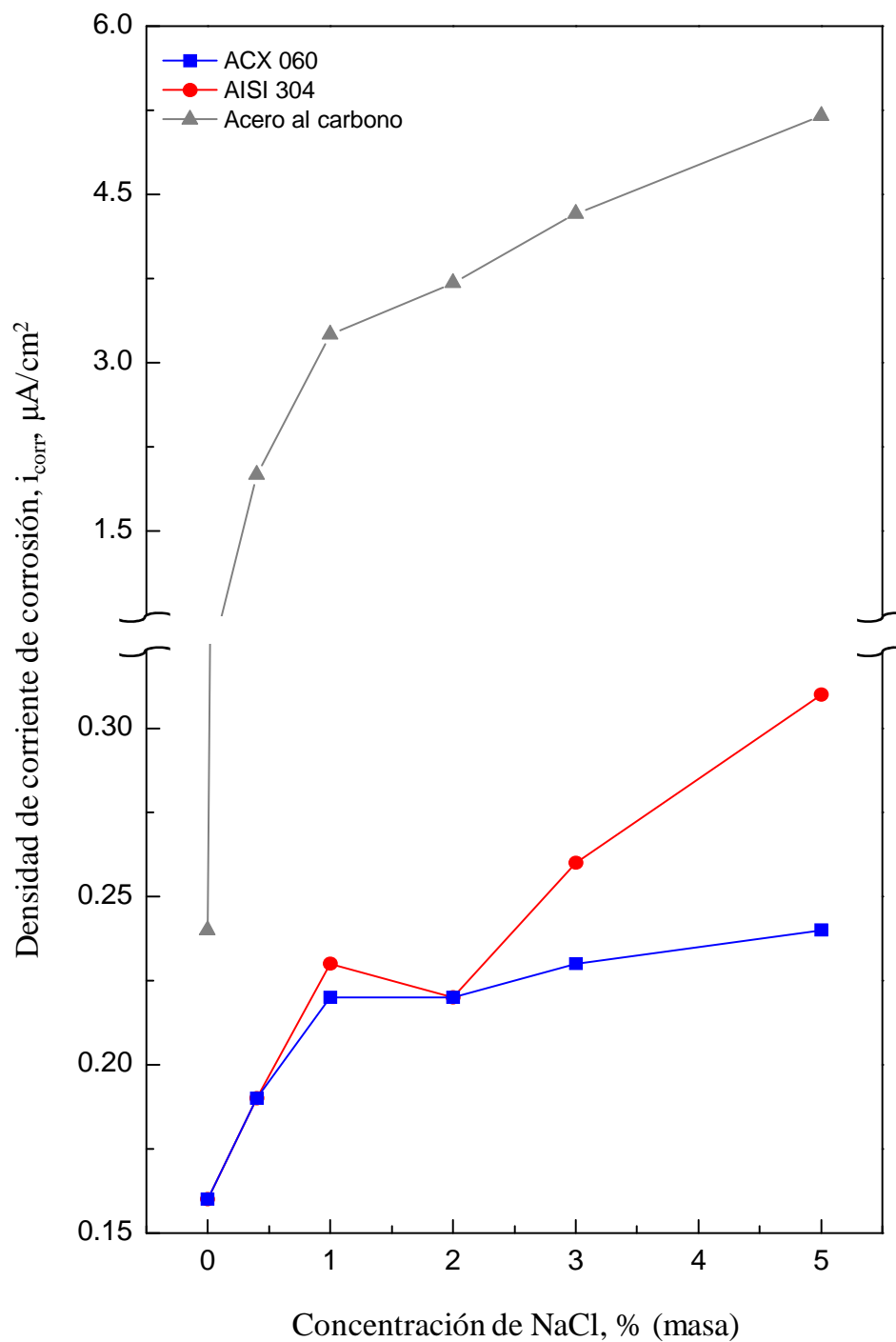


Figura 40. Representación de los valores de i_{corr} para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $Ca(OH)_2$ con diferentes concentraciones de NaCl obtenidos mediante EIS.

En ausencia de NaCl se observa que la i_{corr} para el acero al carbono es superior a la de los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060. Cuando el NaCl está presente en la solución, el acero al carbono muestra un aumento notable en la densidad de corriente de corrosión, de un orden de magnitud, con respecto a dichos aceros inoxidables. Al incrementarse la concentración de NaCl en la solución, los valores de i_{corr} continúan mostrando la misma tendencia, aumentando de manera continua.

Los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 muestran un comportamiento similar, con valores de i_{corr} prácticamente idénticos tanto en ausencia de NaCl como en el intervalo de concentración de 0,4% a 2,0% de NaCl. Al alcanzarse concentraciones de NaCl iguales a 3,0% y 5,0%, el AISI 304 muestra un aumento en la densidad de corriente de corrosión con respecto al ACX 060, superándola en 0,03 y 0,07 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Para ambos aceros inoxidables, se observa que la i_{corr} aumenta con el incremento en la concentración de NaCl.

4.2.7 COMPARATIVA ENTRE LA i_{corr} OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS Y DE ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Figura 41 muestra el valor de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl, obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas y de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Se observa buena concordancia entre los valores de i_{corr} obtenidos mediante ambas técnicas. Los valores obtenidos mediante EIS son ligeramente superiores a los obtenidos mediante el método de intersección para los tres materiales, a excepción del acero al carbono para concentraciones de NaCl iguales a 2,0% y 3,0%. Mediante ambas técnicas se observa la misma tendencia, con un aumento de i_{corr} con el incremento en la concentración de NaCl en la solución.

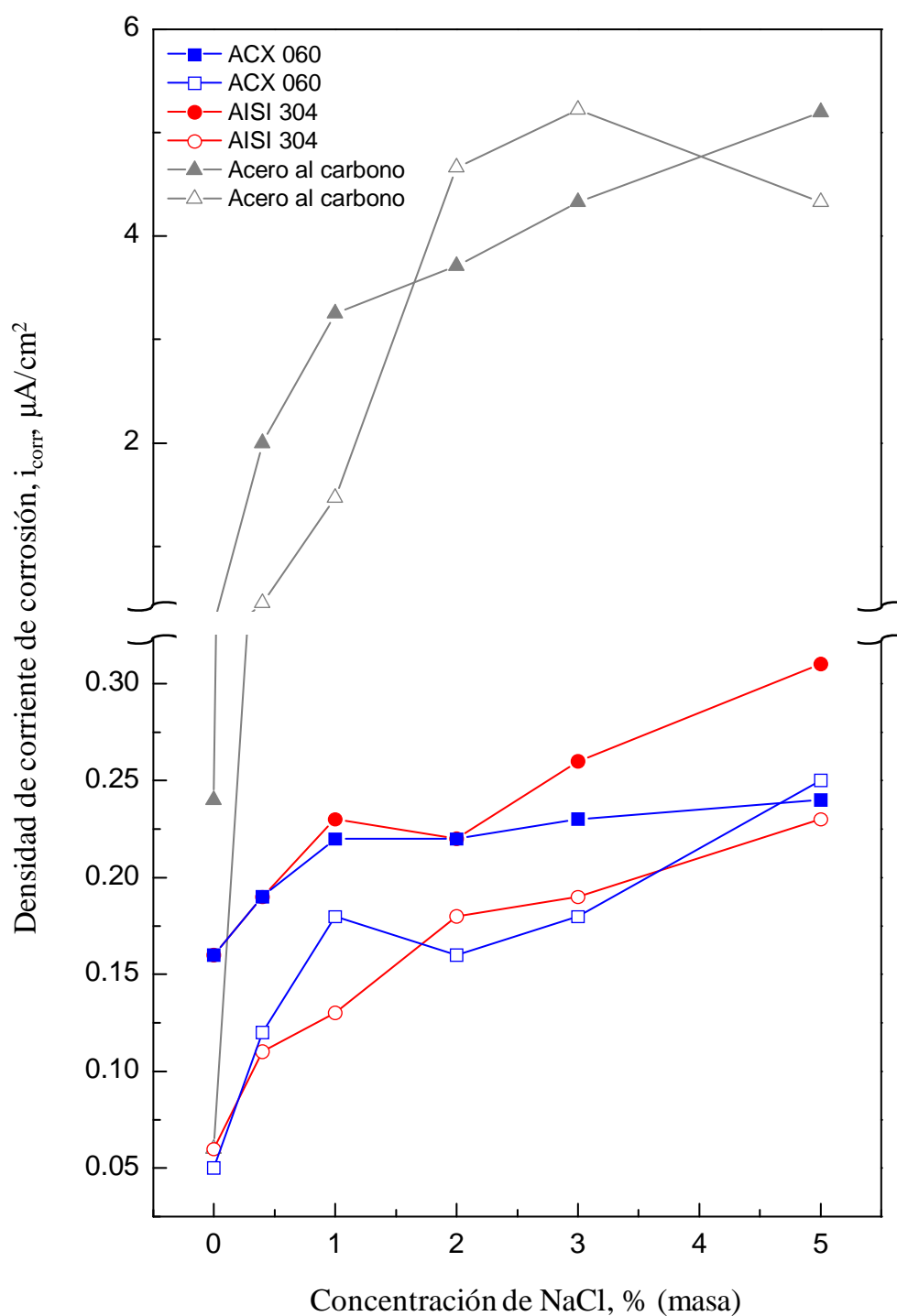


Figura 41. Representación de los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $Ca(OH)_2$ con diferentes concentraciones de NaCl obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas (símbolos vacíos) y espectroscopía de impedancia electroquímica (símbolos llenos).

La buena concordancia existente entre los valores de i_{corr} obtenidos mediante EIS con respecto a los obtenidos por el método de intersección confirma la atribución del proceso de transferencia de carga al observado a bajas frecuencias. Teniendo en cuenta que el valor de R_p utilizado en la relación de *Stern–Geary*, Ecuación (30), está definido por la suma de R_l y R_{tc} , el hecho de que el valor de R_{tc} supere en tres órdenes de magnitud al de R_l lo hace responsable de que la i_{corr} obtenida mediante la relación de *Stern–Geary* sea tan próxima a la obtenida mediante el método de intersección. Esto confirma, por lo tanto, la atribución del proceso de transferencia de carga al observado a bajas frecuencias.

4.2.8 EVALUACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA POR LAS TRANSFORMADAS DE *KRAMERS-KRONIG* (K–K)

Se utilizaron las transformadas de *Kramers-Kronig* (K–K) para determinar la consistencia de los resultados de impedancia obtenidos experimentalmente. Las Figuras A:1–A:9, incluidas en el Anexo, muestran la comparación entre los datos experimentales y los obtenidos mediante las transformadas de K–K para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl. Se observa que la consistencia de los datos experimentales es buena para todo el intervalo de frecuencia ensayado, existiendo una pequeña dispersión a muy bajas frecuencias (inferiores a 4×10^{-2} Hz), probablemente debida a inestabilidades en los procesos de relajación de los sistemas o al ruido producido durante la realización de la medida. En el caso del acero al carbono, como ya se comentó anteriormente, los últimos puntos correspondientes a valores de frecuencia inferiores a aproximadamente 4×10^{-2} Hz mostraron una elevada dispersión y no se incluyeron en el diagrama de Nyquist correspondiente (ver Figura 33). Dichos puntos, sin embargo, están incluidos en las relaciones de K–K.

Adicionalmente, los resultados se analizaron utilizando una función estadística para expresar la dispersión entre los datos experimentales y los datos transformados, Ecuación (37) [119].

$$\Delta Z = \frac{100 \times \sum_{x=1}^N |Z_{exp}(x) - Z_{K-K}(x)|}{N \times Z_{m\acute{a}x}} \quad (37)$$

donde $|Z_{exp}(x) - Z_{K-K}(x)|$ representa la diferencia en valor absoluto entre el valor experimental de impedancia ($Z_{exp}(x)$) y el calculado mediante las transformadas de K–K ($Z_{KK}(x)$); $Z_{m\acute{a}x}$ representa el valor máximo de la impedancia obtenida experimentalmente, y N el número de puntos de los resultados experimentales.

La Tabla XI muestra los valores del error medio, ΔZ , expresados en tanto por ciento, obtenidos al aplicar la Ecuación (37) a los datos obtenidos experimentalmente y los calculados mediante las transformadas de K–K para cada uno de los materiales en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el intervalo de concentración de NaCl ensayado. Los puntos correspondientes a frecuencias inferiores a aproximadamente 4×10^{-2} Hz para el acero al carbono, no fueron incluidas en la Ecuación (37) debido a que se prescindió de ellos a la hora de realizar la simulación.

Tabla XI. Valores de ΔZ para el acero al carbono y los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	ΔZ , %					
	Acero al carbono		AISI 304		ACX 060	
	Imag→Real	Real→Imag	Imag→Real	Real→Imag	Imag→Real	Real→Imag
0,0	0,40	1,75	1,54	1,69	2,13	2,19
0,4	0,47	1,38	0,97	1,29	1,11	2,40
1,0	0,70	1,52	1,31	2,87	1,36	2,17
2,0	0,41	1,65	0,60	1,77	1,35	1,87
3,0	0,36	2,48	2,28	2,34	1,46	2,60
5,0	0,69	1,74	1,14	2,22	1,38	2,63

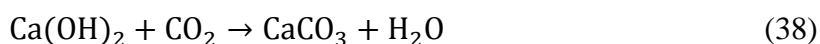
Se observa que el error medio calculado mediante la aplicación de la Ecuación (37) no supera en ningún caso el 3,0%, tanto para la transformación de la parte imaginaria a la parte real como de la parte real a la parte imaginaria, satisfaciendo así las transformadas de *Kramers-Kronig* [119]. Esto confirma la consistencia, y por tanto la validez, de los datos experimentales obtenidos mediante EIS.

**5 SOLUCIÓN CARBONATADA. EFECTO
CONJUNTO DEL FENÓMENO DE
CARBONATACIÓN Y LOS IONES
CLORURO**

5 SOLUCIÓN CARBONATADA. EFECTO CONJUNTO DEL FENÓMENO DE CARBONATACIÓN Y LOS IONES CLORURO

Además de la presencia de iones despasivantes, como los cloruros, otro de los factores desencadenantes de la corrosión en las estructuras de hormigón armado, EHA, es la carbonatación. El fenómeno de la carbonatación provoca la transición de las armaduras del estado pasivo al estado activo, incidiendo desfavorablemente sobre la durabilidad de las EHA.

La carbonatación es un fenómeno natural que se produce de forma habitual en las estructuras de hormigón armado. Éste resulta de la reacción entre el hidróxido cálcico de la fase líquida intersticial contenida en los poros de hormigones y morteros, y el dióxido de carbono atmosférico, como muestra la Ecuación (38). Este Ca(OH)_2 , procedente de las reacciones de hidratación del cemento, es el responsable de conferir el elevado carácter alcalino a las estructuras y, por tanto, de la pasividad del material utilizado como refuerzo.



El CO_2 atmosférico puede penetrar a través de los poros del hormigón y, al reaccionar con el Ca(OH)_2 , producir una reducción del pH hasta alcanzar valores mínimos de pasividad ($\text{pH} < 9$). Esta reducción puede situar a la estructura en el punto figurativo del diagrama de *Pourbaix* (ver Figura 5) en la zona de corrosión, creando una condición termodinámica en la que la especie estable del acero es la forma iónica Fe^{2+} .

En este capítulo, se estudia la resistencia a la corrosión del nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel, ACX 060, tanto en medio carbonatado como en medio carbonatado en presencia de iones cloruro. También se evalúa la resistencia a la corrosión de los otros dos aceros objeto de estudio (AISI 304 y acero al carbono) en las mismas condiciones de ensayo, con fines comparativos.

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos utilizando los tres aceros en contacto con una solución acuosa saturada de Ca(OH)_2 sometida a carbonatación (denominada a partir de ahora solución carbonatada) con concentraciones de NaCl de 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%, a la temperatura ambiente del laboratorio y con las mismas técnicas procedimiento experimental descritos previamente en el Capítulo 3 de esta Memoria.

5.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

5.1.1 ACERO AL CARBONO

La Figura 42 muestra las curvas de polarización cíclica del acero al carbono, utilizando como electrolito una solución carbonatada con concentraciones de NaCl iguales a 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%. Los diversos parámetros extraídos de dichas curvas pueden observarse en la Tabla XII.

Se observa como en ninguna de las curvas de polarización el acero al carbono muestra pasividad, ni si quiera en aquella correspondiente a la solución en ausencia de NaCl. No obstante, en este caso se observa a potenciales superiores a 0,0 V_{ESC} una densidad de corriente límite, del orden de 10^{-4} A/cm^2 , en los que se define un rellano de aproximadamente 800 mV. Pese a todo, no puede hablarse de pasividad puesto que a valores de densidad de corriente tan elevados, $\approx 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, se considera que el electrodo se esta disolviendo activamente. De acuerdo con el diagrama de *Pourbaix* para el hierro (ver Figura 5), a un pH igual a 8 y un valor de potencial igual al E_{corr} mostrado por el acero al carbono en la solución carbonatada en ausencia de NaCl, nos encontramos en la zona de corrosión. En esta zona la especie estable del hierro es la iónica. Este hecho justifica el rápido aumento de la densidad de corriente al polarizar ligeramente el electrodo. Sin embargo, al aumentar la polarización se entra en la zona de pasividad, en la que la especie estable del hierro es el Fe_2O_3 . La aparición de dicho óxido parece la responsable de la densidad de corriente límite observada.

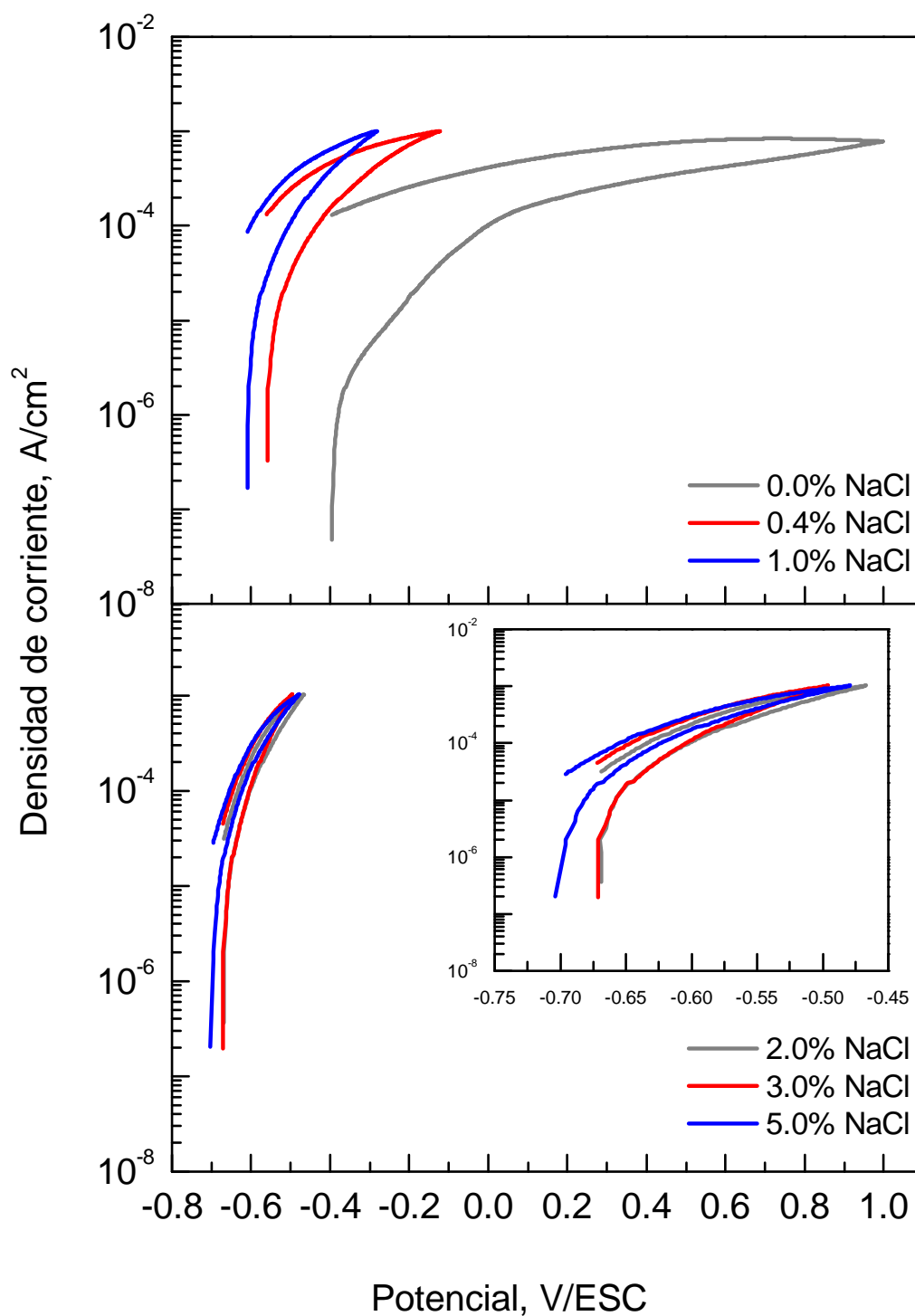


Figura 42. Curvas de polarización cíclica de acero al carbono en solución carbonatada con distintas concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Al estar presente e incrementarse el NaCl en la solución carbonatada, el valor límite de densidad de corriente impuesto para invertir la polarización en sentido catódico se alcanza en las proximidades del E_{corr} , impidiéndose así la formación de cualquier tipo de rellano. No se observa, por tanto, ningún potencial crítico de picadura, E_{crit} , definido.

Como se observa en la Figura 42, el potencial de corrosión, E_{corr} , decrece a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución. Esto indica que el material se vuelve menos noble con el incremento de iones cloruro, mostrando la relación directa existente entre dichos iones y el fenómeno de corrosión.

En todos los casos pudo observarse, a simple vista, el ataque por picadura sobre la superficie del material una vez finalizado el ensayo. No se observa repasivación de las picaduras al hacer la curva de retorno para ninguna de las soluciones carbonatadas ensayadas, tanto en ausencia como en presencia de NaCl.

Tabla XII. Parámetros de la Figura 42 para el acero al carbono.

% NaCl (masa)	E_{corr} (V _{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V _{ESC})	E_{prot} (V _{ESC})
0,0	-0,395	—	—	—
0,4	-0,559	—	—	—
1,0	-0,608	—	—	—
2,0	-0,669	—	—	—
3,0	-0,671	—	—	—
5,0	-0,695	—	—	—

5.1.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304

La Figura 43 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 304, utilizando como electrolito una solución carbonatada con concentraciones de NaCl iguales a 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

La Figura 43 muestra el comportamiento pasivo del material en dichas soluciones a partir de sus curvas de polarización. Se observan valores de E_{corr} similares que muestran un ligero aumento con el incremento en la concentración de NaCl. El paso de la región pasiva a la región activa queda determinado por el potencial crítico de picadura, E_{crit} . En ausencia de NaCl se observa un E_{crit} a 0,723 V_{ESC} que define un amplio rellano de pasividad, ΔE_{rell} , de aproximadamente 650 mV. Para concentraciones de NaCl iguales a 0,4% y 1,0%, el E_{crit} desciende aproximadamente 160 mV y para concentraciones iguales a 2,0%, 3,0% y 5,0% el E_{crit} desciende aproximadamente 340 mV (ver Tabla XIII), reduciendo así el valor del rellano de pasividad.

Por tanto, las curvas de polarización cíclica de la Figura 43 muestran que, en una solución carbonatada, tanto en ausencia como en presencia de NaCl, el acero inoxidable AISI 304 es susceptible a la corrosión localizada mediante la imposición de valores de potencial superiores a su E_{corr} , pasando del estado pasivo a un estado activo de disolución al alcanzar el E_{crit} .

En la Figura 43 se observa que una vez alcanzada la densidad de corriente máxima, todas las curvas definen un E_{prot} tras un marcado ciclo de histéresis. La repasivación se alcanza cuando la curva de retorno interseca al rellano de pasividad. El fenómeno de histéresis presenta su ciclo más amplio en ausencia de NaCl, con un valor aproximado de 580 mV. Se observa un descenso del mismo con la presencia y aumento de la concentración NaCl en la solución carbonatada.

En todos los casos pudo observarse, a simple vista, el ataque por corrosión sobre la superficie del material una vez finalizado el ensayo.

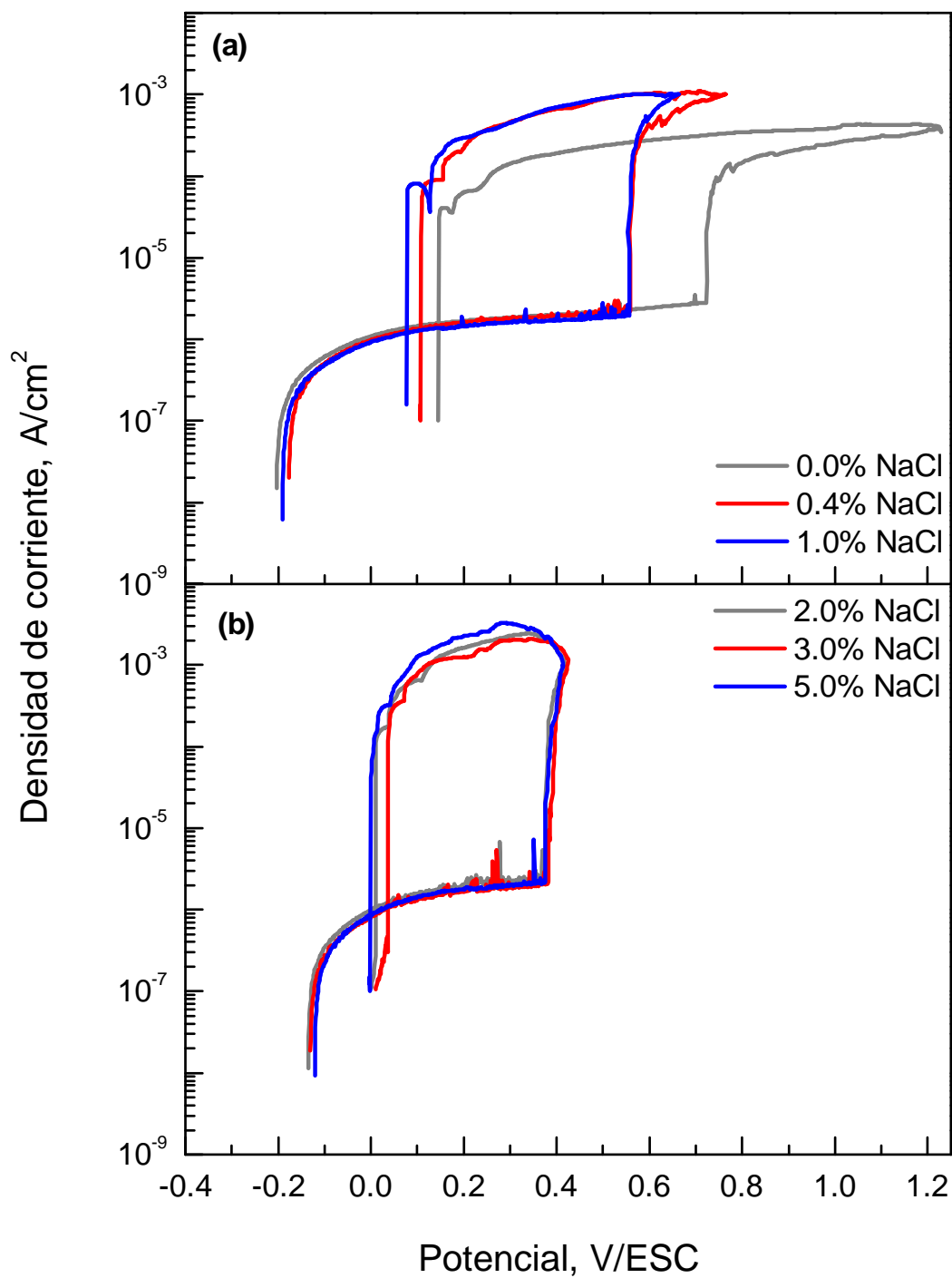


Figura 43. Curvas de polarización cíclica de acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con distintas concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Tabla XIII. Parámetros de la Figura 43 para el acero inoxidable AISI 304.

% NaCl (masa)	E_{corr} (V_{ESC})	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{crit} (V_{ESC})	E_{prot} (V_{ESC})
0,0	-0,202	1,90	0,723	0,145
0,4	-0,177	1,85	0,559	0,107
1,0	-0,191	1,65	0,557	0,077
2,0	-0,135	1,86	0,377	0,010
3,0	-0,131	1,67	0,382	0,036
5,0	-0,121	1,76	0,376	-0,003

5.1.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060

La Figura 44 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable ACX 060, utilizando como electrolito una solución carbonatada con concentraciones de NaCl iguales a 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

La Figura 44 se observa el comportamiento pasivo del material en dichas soluciones a partir de sus curvas de polarización. Al igual que lo observado para el acero inoxidable AISI 304, el ACX 060 muestra valores del potencial de corrosión, E_{corr} , similares que aumentan ligeramente con el incremento en la concentración de NaCl. El potencial crítico de picadura, E_{crit} , determina el paso de la región pasiva a la región activa. En ausencia de NaCl se observa un E_{crit} a 0,563 V_{ESC} que define un amplio rellano de pasividad, ΔE_{rell} , de aproximadamente 480 mV. Cuando la concentración de NaCl es igual a 0,4%, se observa un descenso en el E_{crit} de aproximadamente 200 mV. Con el aumento en la concentración de NaCl, la tendencia mostrada es la misma, observándose descensos sucesivos del E_{crit} a medida que la concentración de NaCl crece en la solución carbonatada, provocando la reducción del rellano de pasividad, como muestra la Tabla XIV.

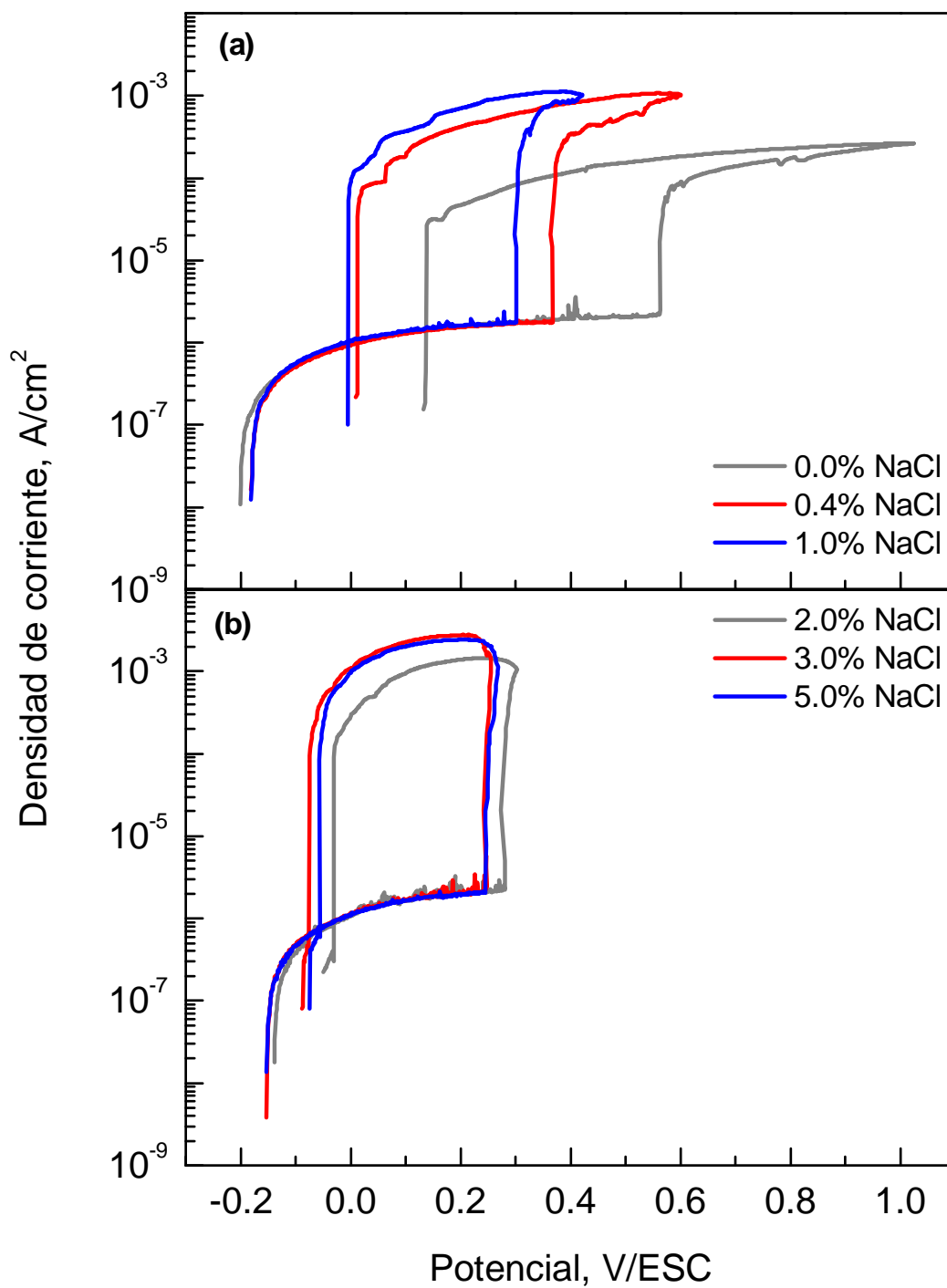


Figura 44. Curvas de polarización cíclica de acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con distintas concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Tabla XIV. Parámetros de la Figura 44 para el acero inoxidable ACX 060.

% NaCl (masa)	E_{corr} (V _{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V _{ESC})	E_{prot} (V _{ESC})
0,0	-0,201	1,67	0,563	0,137
0,4	-0,181	1,53	0,368	0,012
1,0	-0,181	1,61	0,302	-0,005
2,0	-0,139	1,77	0,281	-0,031
3,0	-0,153	1,84	0,248	-0,076
5,0	-0,153	1,82	0,245	-0,056

Por tanto, las curvas de polarización cíclica de la Figura 44 muestran que, en una solución carbonatada, tanto en ausencia como en presencia de NaCl, el acero inoxidable ACX 060 es susceptible a la corrosión localizada mediante la imposición de valores de potencial superiores a su E_{corr} , pasando del estado pasivo a un estado activo de disolución al alcanzar el E_{crit} .

En la Figura 44 se observa que una vez alcanzada la densidad de corriente máxima, todas las curvas definen un potencial de protección, E_{prot} , tras un marcado ciclo de histéresis. Al igual que se observó para el acero inoxidable AISI 304 (ver Figura 43), el ciclo más amplio se presenta en ausencia de NaCl, con un valor aproximado de 420 mV. Se observa un descenso del mismo con la presencia y aumento de la concentración NaCl en la solución carbonatada, acercándose al E_{corr} , indicando la relación inversa que existe entre la capacidad de repasivación del acero inoxidable ACX 060 y la concentración de NaCl.

En todos los casos pudo observarse, a simple vista, el ataque por corrosión sobre la superficie del material una vez finalizado el ensayo.

5.1.4 VARIACIÓN DEL E_{corr} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 45 muestra la variación del potencial de corrosión, E_{corr} , frente a la concentración de NaCl en solución carbonatada para cada material estudiado.

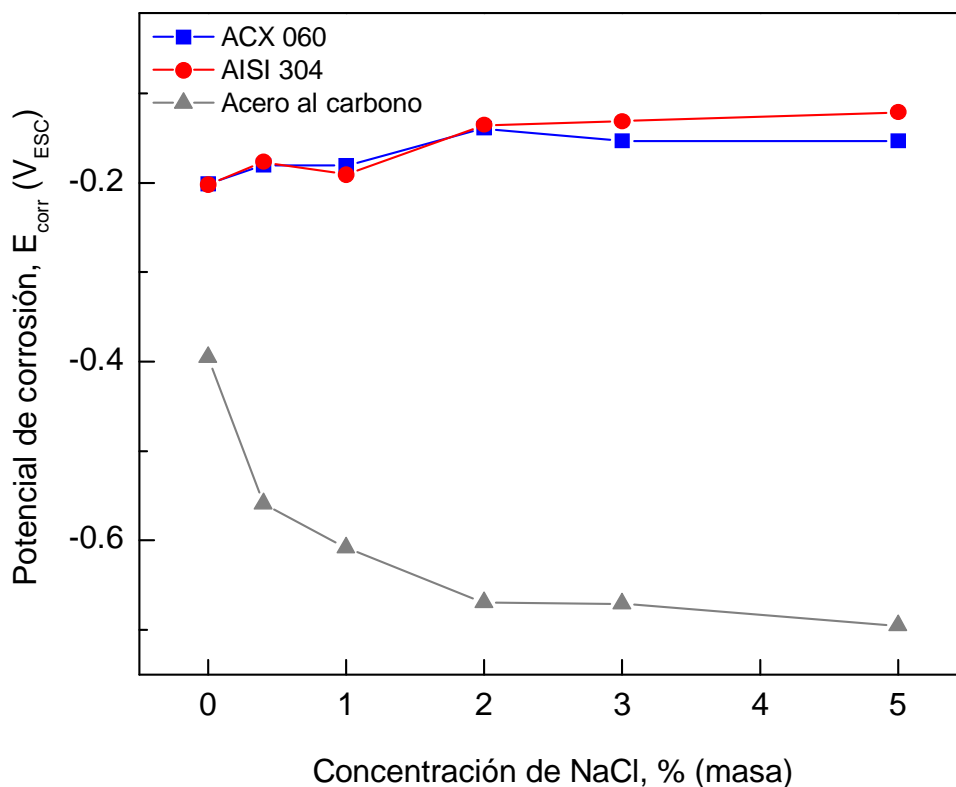


Figura 45. Representación de los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución carbonatada.

En ausencia de NaCl, se observa que ambos aceros inoxidables presentan valores de E_{corr} casi iguales, en torno a $-0,200$ V_{ESC}, mientras que el acero al carbono presenta un E_{corr} aproximadamente 200 mV menor. Esto indica la mayor susceptibilidad del acero al carbono frente al fenómeno de corrosión de los tres materiales estudiados. Cuando el NaCl está presente y aumenta su concentración en la solución carbonatada, se observan dos tendencias claramente diferenciadas. Por un lado, el acero al carbono tiende a potenciales menos nobles mientras que los aceros inoxidables muestran un ligero aumento en su E_{corr} , como se observa en la Figura 45.

5.1.5 VARIACIÓN DEL E_{crit} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 46 muestra la variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , frente a la concentración de NaCl en solución carbonatada para los dos aceros inoxidables estudiados. La Figura 46 muestra sólo los valores del E_{crit} para ambos aceros inoxidables puesto que el acero al carbono no definió ningún E_{crit} en ninguna de las soluciones de ensayo.

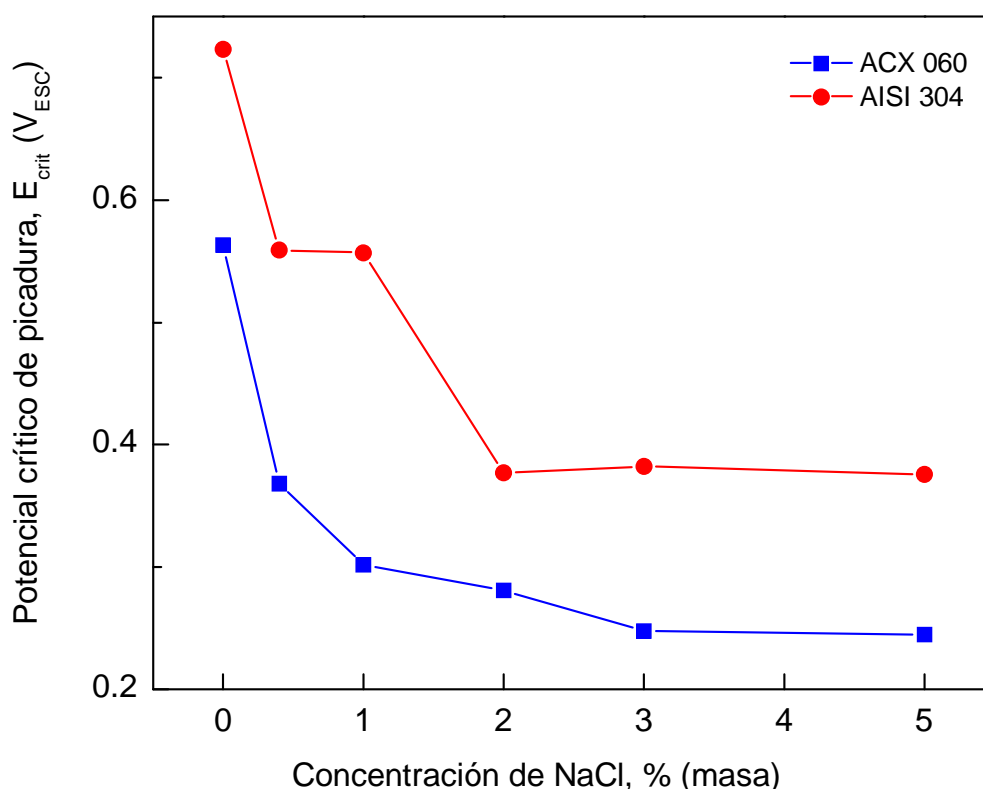


Figura 46. Representación de los valores del potencial crítico de picadura, E_{crit} , para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución carbonatada.

Se observa la misma tendencia para ambos aceros inoxidables, mostrando un descenso del E_{crit} con el aumento en la concentración de NaCl presente en la solución carbonatada. El AISI 304 presenta un mejor comportamiento que el ACX 060 en todo el intervalo de concentración estudiado.

En ausencia de NaCl, se observa un valor del E_{crit} para el AISI 304 de aproximadamente $0,720 V_{ESC}$. Cuando la concentración de NaCl es igual a 0,4% y 1,0%, el potencial crítico de picadura desciende alrededor de 160 mV. Al incrementarse la concentración de NaCl en la solución carbonatada, se observa un nuevo descenso del E_{crit} , manteniéndose estable entorno a los $0,380 V_{ESC}$ cuando la concentración de NaCl es igual a 2,0%, 3,0% y 5,0%.

En el caso del ACX 060, en ausencia de NaCl éste muestra un valor del E_{crit} de aproximadamente $0,650 V_{ESC}$, 70 mV inferior al observado para el AISI 304. Cuando el NaCl está presente y aumenta en la solución, se observa un descenso del E_{crit} para todas las concentraciones de NaCl estudiadas, llegando a alcanzar un valor estable entorno a los $0,245 V_{ESC}$ cuando la concentración de NaCl es igual a 3,0% y 5,0%.

El comportamiento observado en la Figura 46 indica la influencia que el NaCl tiene sobre el potencial crítico de picadura, E_{crit} , sobre ambos materiales, mostrando la relación directa existente entre la presencia de los iones cloruro y la tendencia a la corrosión localizada de dichos materiales. Cuanto mayor es la concentración de NaCl en la solución carbonatada, menor es la capacidad del material para conservar la pasividad.

5.1.6 VARIACIÓN DEL ΔE_{rell} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 47 muestra la variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , frente a la concentración de NaCl en solución carbonatada para los dos aceros inoxidable estudiados. La Figura 47 muestra sólo los valores de ΔE_{rell} para ambos aceros inoxidable puesto que el acero al carbono no mostró comportamiento pasivo en ninguna de las soluciones en las que fue ensayado.

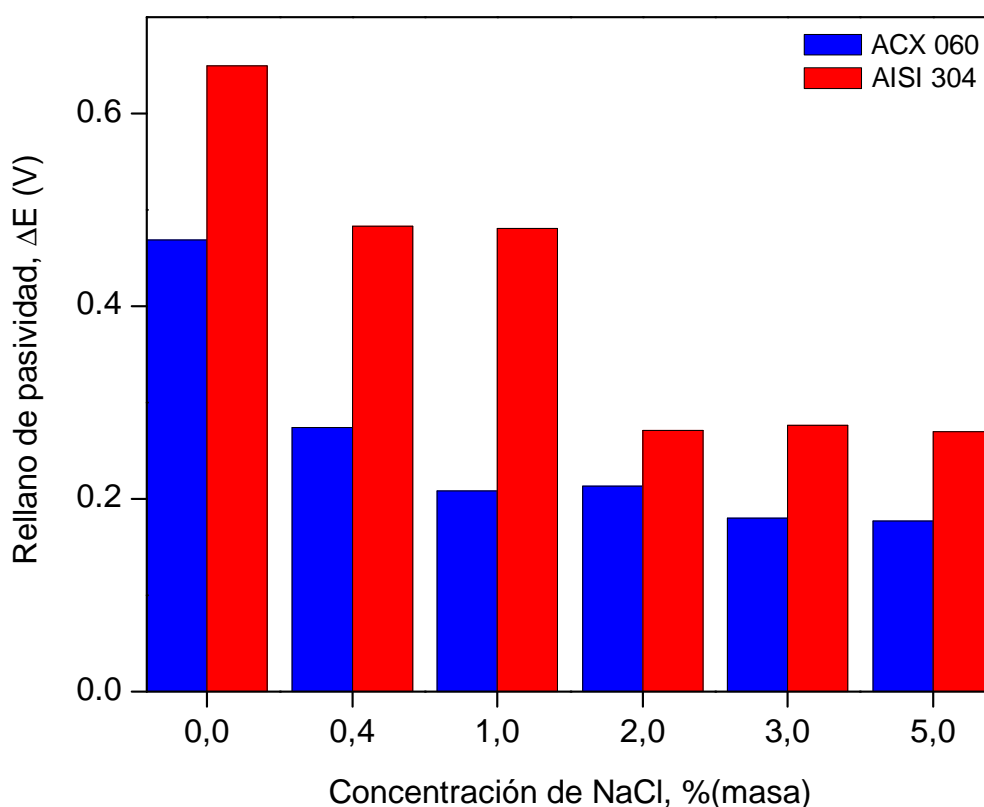


Figura 47. Representación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución carbonatada.

Se observa que en el intervalo de concentración de NaCl estudiado, el ΔE_{rell} exhibido por el acero inoxidable AISI 304 es superior al correspondiente al ACX 060. En ausencia de NaCl en la solución, el AISI 304 muestra el ΔE_{rell} más amplio de todos los observados para ambos materiales. Cuando el NaCl está presente y aumenta la concentración en la solución carbonatada, ambos materiales muestran la misma tendencia, observándose una disminución en el ΔE_{rell} exhibido. La mayor diferencia entre ambos aceros inoxidable se produce cuando la concentración es igual al 1,0%

NaCl. Por encima de esa concentración de NaCl, las diferencias entre ambos materiales son menores. No obstante, el acero inoxidable AISI 304 continúa presentando un mayor ΔE_{rell} que el ACX 060.

Por lo tanto, se observa la influencia que el NaCl tiene sobre la región en la que ambos materiales presentan pasividad en las soluciones carbonatadas de ensayo, disminuyendo el tamaño de ésta al estar presente y aumentar la concentración de NaCl en el medio.

5.1.7 CÁLCULO DE i_{corr} MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN

La Figura 48 muestra los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , obtenidos utilizando el método de intersección de los tres aceros estudiados en solución carbonatada frente a la concentración de NaCl.

Se observa como en ausencia de NaCl la i_{corr} para ambos aceros inoxidables es similar, mientras que la mostrada por el acero al carbono es un orden de magnitud superior a la de estos. Cuando el NaCl está presente en la solución, el acero al carbono muestra un aumento notable en la i_{corr} , de un orden de magnitud, con respecto al valor exhibido en ausencia de NaCl. Al incrementarse la concentración de NaCl en la solución carbonatada a un valor igual al 1,0% se observa un nuevo aumento en la densidad de corriente de corrosión, aunque menos acusado que el observado para el 0,4% NaCl. Para concentraciones superiores al 1,0% se observa que el valor de i_{corr} exhibe cierta estabilidad.

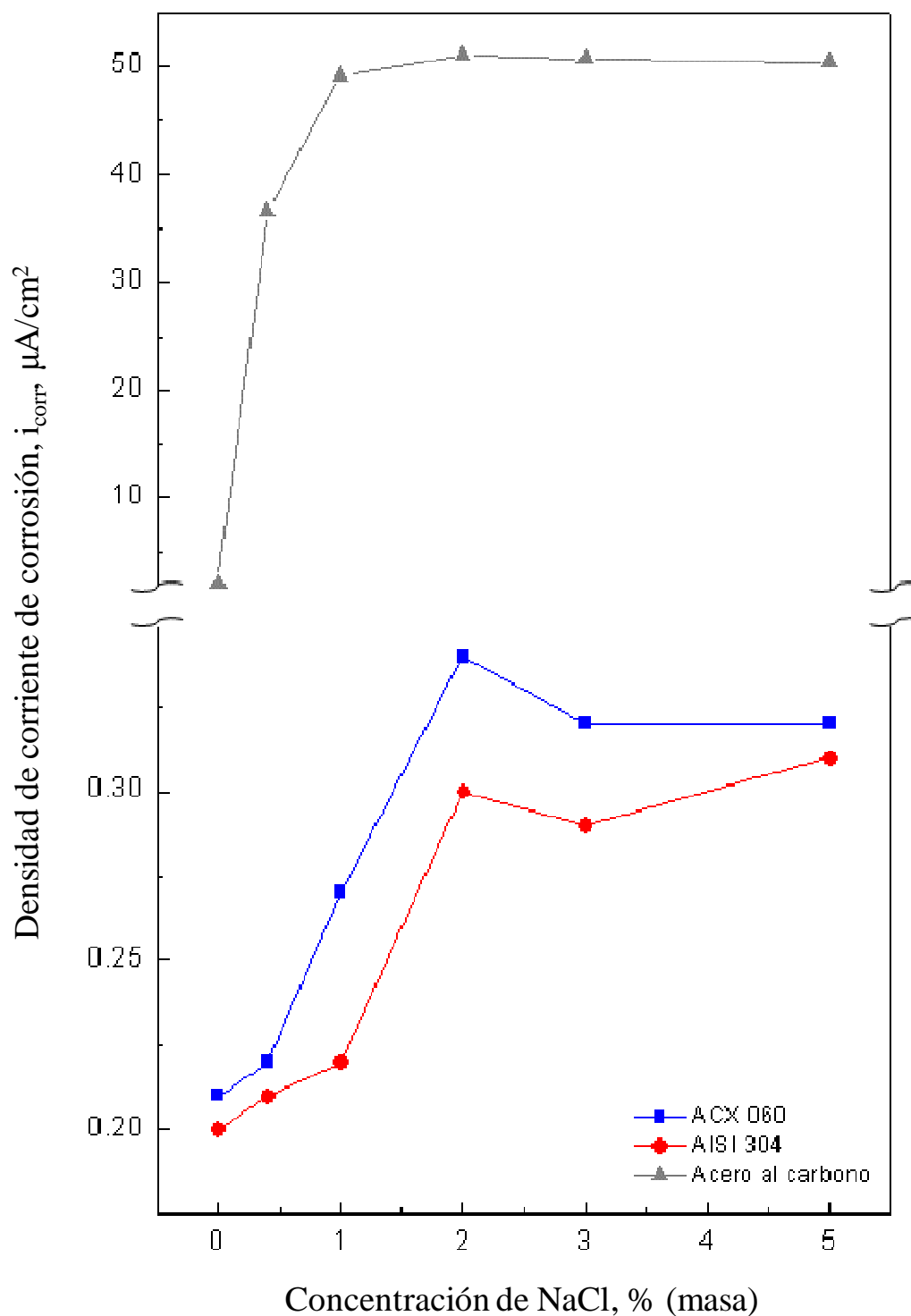


Figura 48. Representación de los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

Los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 muestran un comportamiento similar, con valores de i_{corr} próximos tanto en ausencia de NaCl como cuando la concentración de dicha sal es igual a 0,4%. El acero inoxidable ACX 060 muestra valores de i_{corr} superiores a los del AISI 304 para todo el intervalo de concentración ensayado. Ambos aceros inoxidables muestran la misma tendencia, exhibiendo un aumento de la densidad de corriente de corrosión con el incremento en la concentración de NaCl. No obstante se observa una excepción cuando la concentración de NaCl es igual a 2,0%, en la que ambos materiales muestran una i_{corr} superior a la mostrada para concentraciones de NaCl superiores en la solución carbonatada.

Por lo tanto, los valores de la i_{corr} , parámetro directamente proporcional a la velocidad de corrosión, muestran la relación existente entre la resistencia a la corrosión del material en el E_{corr} y el efecto conjunto de la carbonatación y la concentración de NaCl, confirmándose la relación inversa que existe entre dichos parámetros.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

5.2.1 ACERO AL CARBONO

La Figura 49 muestra los diagramas de Nyquist del acero al carbono utilizando como electrolito una solución carbonatada con concentraciones de NaCl iguales a 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa un comportamiento capacitivo con la formación de un semicírculo definido y ligeramente aplanado, con el centro situado debajo del eje real, hecho asociado a la falta de homogeneidad de la superficie del material, dando lugar a dispersión en la constante de tiempo. A valores bajos de frecuencia se observa una cola de difusión de *Warburg*, elemento propio de un fenómeno de difusión. La Figura 49 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

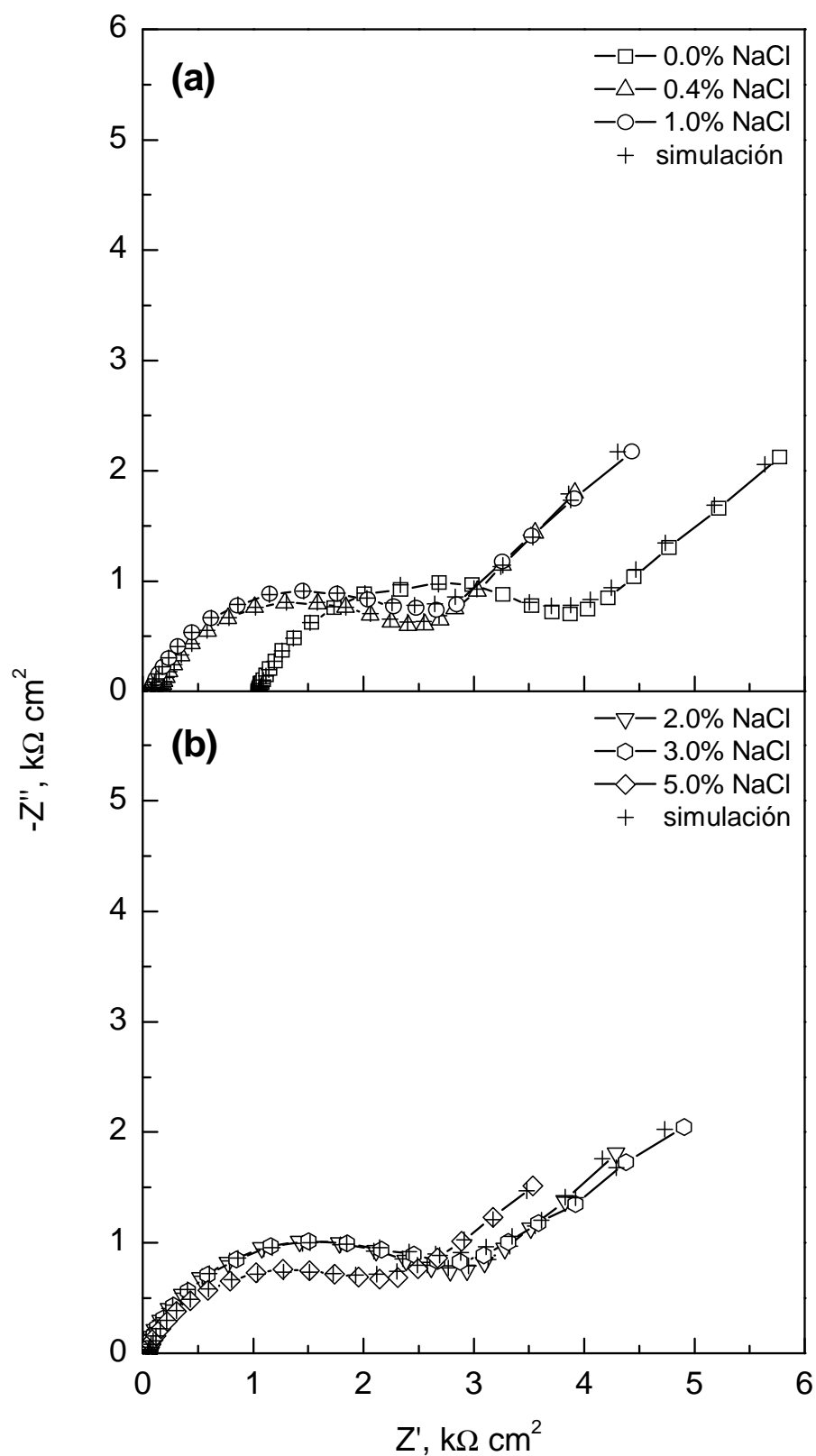


Figura 49. Diagramas de Nyquist del acero al carbono en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Los resultados experimentales de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 50. El circuito eléctrico equivalente propuesto para la simulación de los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente, utilizado anteriormente por otros autores en sistemas similares al estudiado [103,134], es similar al propuesto para la simulación de los diagramas de impedancia obtenidos para el acero al carbono en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar, con la salvedad de que éste contiene un elemento de *Warburg* para simular los procesos de difusión registrados a baja frecuencias.

En el EEC propuesto, los distintos elementos eléctricos representan los mismos procesos descritos anteriormente. El elemento de difusión de *Warburg*, W , representa el efecto de la impedancia de difusión, consecuencia de los cambios de concentración producidos por la acción conjunta del campo alterno y del transporte de masa en la interfase metal/electrólito y su vecindad, y viene definido en el diagrama de impedancia como una línea con pendiente unidad y un ángulo de 45° en la región de bajas frecuencias. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla XV.

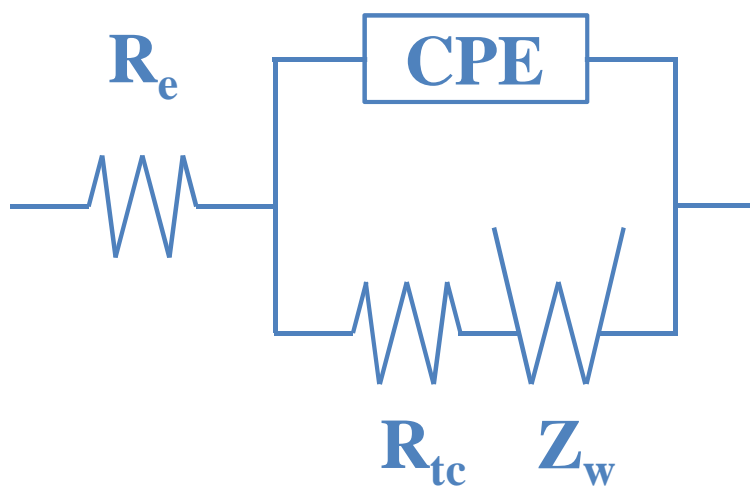


Figura 50. Circuito eléctrico equivalente, EEC, que simula los datos experimentales de los diagramas de impedancia para el acero al carbono en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

En la Tabla XV se observa que los valores de la resistencia del electrolito, R_e , son menores a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución carbonatada. La explicación a este hecho es idéntica a la ya comentada para los distintos materiales en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar y está directamente relacionada con el aumento en la conductividad de las soluciones al incrementarse en ellas la concentración de NaCl. Cabe destacar la alta resistividad de la solución carbonatada en ausencia de NaCl en comparación con la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar, debida a la mayor solubilidad que el hidróxido presenta en agua frente al carbonato, con constantes de solubilidad, K_s , iguales a $8,9 \times 10^{-6}$ y $4,8 \times 10^{-9}$, respectivamente [135].

Tabla XV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero al carbono en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	R_e (Ωcm^2)	R_{tc} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_p ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha)}$)	α	σ_w ($\text{m}\Omega\text{cm}^2\text{s}^{-1/2}$)
0,0	1046,0	2,767	273,8	0,800	1,30
0,4	157,7	2,600	291,4	0,797	0,78
1,0	73,8	2,404	300,2	0,774	0,79
2,0	41,1	2,381	320,8	0,776	0,78
3,0	29,1	2,273	324,7	0,763	0,74
5,0	18,1	1,758	324,9	0,751	0,75

Se observa que la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , desciende con el incremento en la concentración de NaCl. Esto indica que, a medida que la concentración de NaCl aumenta en la solución, la resistencia a la corrosión es cada vez menor. No obstante, el descenso no es tan pronunciado como se observó en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar (ver Tabla VII). En ausencia de NaCl en la solución, se observa un valor de R_{tc} dos órdenes de magnitud inferior al mostrado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar en ausencia de NaCl, así como ligeramente superior a la mitad del mostrado por el material en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar con una concentración de NaCl igual a 5,0% (ver Tablas VII y XV). Este hecho indica que el efecto de la carbonatación, por sí solo, es capaz de provocar un descenso notable en la pasividad del acero al carbono. Al estar presente e incrementarse la concentración de NaCl en la solución carbonatada se observa un ligero, aunque constante, descenso de

R_{tc} , indicando que el efecto conjunto del fenómeno de carbonatación y la presencia de iones cloruro provocan una pérdida de pasividad sobre el acero al carbono que se hace más acusada cuanto mayor es la concentración de NaCl.

En la Tabla XV se observa como los valores de Y_p aumentan con la concentración de NaCl, mientras que los de α se descenden ligeramente. El aumento de los valores de Y_p así como el descenso de los de α , ligeramente alejados de la unidad (que se corresponde con un condensador ideal), indican una pérdida de homogeneidad asociada al proceso de transferencia de carga que tiene lugar sobre la superficie.

Los valores del coeficiente de difusión de *Warburg*, σ_w , muestran que en ausencia de NaCl en la solución carbonatada, dicho coeficiente es un orden de magnitud superior a los observados para todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. Teniendo en cuenta que la reducción del pH hasta un valor aproximado de 8, consecuencia del fenómeno de carbonatación, provoca que las condiciones termodinámicas del sistema se sitúen en el punto figurativo del diagrama de *Pourbaix* en el que la especie estable del hierro es la iónica, se produce sobre la superficie del acero al carbono un proceso de corrosión generalizada en el que los productos de reacción conforman una barrera de difusión para la especies móviles, especialmente el O_2 , que dificulta la llegada de estos a la interfase metal/electrólito. Al estar presente y aumentar la concentración de NaCl en la solución carbonatada, el coeficiente de difusión de *Warburg* descende, indicando una mayor movilidad de las distintas especies presentes en el electrólito a través de la barrera formada por los óxidos que cubren la superficie del material. Este hecho se explica por la acción de los iones cloruro, especies de una alta labilidad, con mayor capacidad para difundir que las moléculas de O_2 .

5.2.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304

La Figura 51 muestra los diagramas de Nyquist para el acero inoxidable AISI 304 utilizando como electrolito una solución carbonatada con concentraciones de NaCl iguales a 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa un comportamiento capacitivo, con la formación de un semicírculo definido y ligeramente aplanado, asociado a la falta de homogeneidad de la superficie del material. La Figura 51 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Adicionalmente, la Figura 51 muestra los diagramas de Bode para el sistema correspondiente. A través de la variación del ángulo de fase, ϕ , con el logaritmo de la frecuencia, se observa la presencia de dos constantes de tiempo estrechamente solapadas imposibles de distinguir en los diagramas de Nyquist. Éstas se manifiestan como dos hombros en la gaussiana definida por la variación del ángulo de fase, ϕ , con la variación de la frecuencia.

Los resultados experimentales obtenidos de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 36 que, de acuerdo a lo observado en los diagramas de Bode, contiene dos constantes de tiempo, en el que los dos condensadores han sido reemplazados por sendos elementos de fase constante, CPE, con el fin de simular respuestas capacitivas no-ideales en los fenómenos de doble-capa electroquímica.

En el EEC propuesto (ver Figura 36), utilizado también para la simulación de los resultados experimentales de ambos aceros inoxidables en solución saturada de Ca(OH)_2 no carbonatada, los distintos elementos eléctricos representan los mismos procesos descritos anteriormente. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla XVI.

El EEC propuesto ha sido utilizado por otros autores para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos en solución carbonatada [78,128-131], simulando la contenida en los poros del hormigón tras sufrir un descenso en su valor de pH por acción del fenómeno de carbonatación [77,78,129,131], dando una interpretación física coherente de los resultados obtenidos.

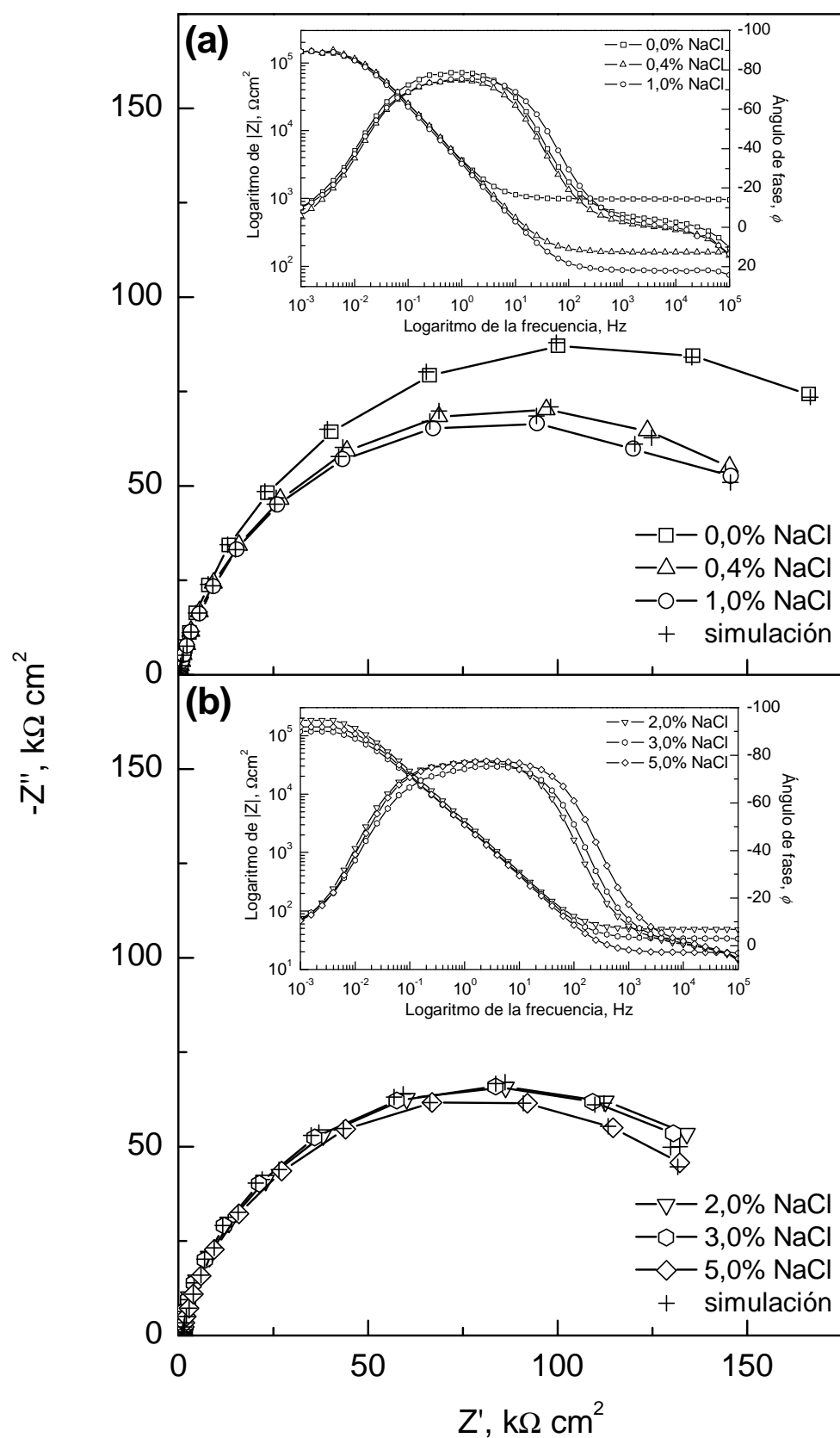


Figura 51. Diagramas de Nyquist y de Bode del acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Tabla XVI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	R_e (Ωcm^2)	R_l ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p1} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_{tc} ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p2} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2
0,0	981,6	39,235	360,14	0,957	0,210	59,44	0,899
0,4	160,3	1,495	364,26	0,955	0,170	58,86	0,893
1,0	85,9	1,141	574,70	0,938	0,161	59,54	0,886
2,0	48,6	1,210	700,43	0,919	0,162	66,75	0,885
3,0	30,0	0,576	641,59	0,921	0,160	68,79	0,887
5,0	19,4	0,323	832,89	0,902	0,117	72,09	0,876

En la Tabla XVI se observa que el valor de R_e es menor a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución. La explicación a este hecho es idéntica a la ya comentada para los distintos materiales en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar y está directamente relacionada con el aumento en la conductividad de las soluciones al incrementarse en ellas la concentración de NaCl.

Los resultados de la simulación obtenidos para la primera constante de tiempo (R_l , Y_{p1} , α_1), correspondiente a valores elevados de frecuencia, muestran la disminución de R_l al aumentar la concentración de NaCl (ver Tabla XIX). Esto indica que la resistencia a los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar en la doble capa electroquímica formada por la solución carbonatada y la película pasiva disminuye progresivamente a medida que la presencia de iones cloruro se incrementa en la solución. Por otro lado, se observa un incremento en el valor de Y_{p1} así como un descenso en el de α_1 , ambos parámetros asociados al CPE_1 , con el aumento de la concentración de NaCl en la solución carbonatada. Al igual que para el acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar, diversos autores han observado y descrito este fenómeno anteriormente en solución carbonatada, asociando la transformación de $\gamma\text{-FeOOH}$ a Fe_3O_4 como la responsable de tal comportamiento [81,128,132,133].

En lo referente a la segunda constante de tiempo (R_{tc} , Y_{p2} , α_2), asociada al proceso de transferencia de carga, se observa en la Tabla XVI que el valor de R_{tc} presenta la misma tendencia que la mostrada para la primera constante de tiempo, así como la mostrada por el material en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar. A medida que la concentración de NaCl aumenta en la solución, el valor de R_{tc} descende, indicando una menor resistencia al fenómeno de corrosión. Se observa como en ausencia de NaCl en la solución carbonatada, el valor de R_{tc} se reduce prácticamente a la mitad con respecto al observado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar (ver Tablas VIII y XVI), indicando que el fenómeno de carbonatación, por sí solo, es capaz de reducir notablemente la pasividad del acero inoxidable AISI 304. Al estar presente el NaCl en la solución carbonatada, para una concentración de NaCl igual al 0,4%, se observa un valor de R_{tc} igual a $0,170 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, inferior a cualquiera de los obtenidos utilizando como electrolito una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar con concentraciones de NaCl en un intervalo comprendido entre el 0,0% y el 5,0%. Esto indica que el efecto conjunto del fenómeno de carbonatación y la presencia de iones cloruro, incluso para la concentración mínima de NaCl ensayada, supone una reducción notable de la pasividad del acero inoxidable AISI 304.

Con respecto a los parámetros asociados a CPE_2 , se observa el ascenso de Y_{p2} así como el ligero descenso de α_2 con el incremento en la concentración de NaCl , indicando una pérdida de homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva, atribuida a la desestabilización que provoca sobre la superficie del electrodo el aumento de NaCl en la solución.

Por lo tanto, del estudio de los valores de R_{tc} y de CPE_2 , puede afirmarse que tanto el efecto del fenómeno de carbonatación, como la combinación de dicho fenómeno con la presencia de iones cloruro en el medio, tienen influencia directa en las propiedades protectoras de la película pasiva del acero inoxidable AISI 304. Ésta se vuelve menos protectora, mostrando una pérdida de homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva, y presentando una menor resistencia frente al fenómeno de corrosión a medida que la concentración de NaCl aumenta.

5.2.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060

La Figura 52 muestra los diagramas de Nyquist para el acero inoxidable ACX 060 utilizando como electrolito una solución carbonatada con concentraciones de NaCl iguales a 0,0%, 0,4%, 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Se observa un comportamiento capacitivo, con la formación de un semicírculo bien definido y ligeramente aplanado, hecho asociado a la falta de homogeneidad de la superficie del material, lo que hace que su comportamiento se desvíe del de un condensador ideal. La Figura 52 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Figura 52 muestra, igualmente, los diagramas de Bode correspondientes al sistema. En ellos puede observarse, al igual que sucedió con el AISI 304, la presencia de dos constantes de tiempo estrechamente solapadas, imposibles de detectar mediante los diagramas de Nyquist.

Los resultados experimentales obtenidos de los diagramas de impedancia se han simulado utilizando el EEC de la Figura 36, que contiene dos constantes de tiempo. En el EEC propuesto, utilizado también para la simulación de los resultados experimentales tanto del acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada como de ambos aceros inoxidables en solución saturada de Ca(OH)_2 , los distintos elementos eléctricos representan los mismos procesos descritos anteriormente. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros indicados en la Tabla XVII.

En la Tabla XVII se observa que los valores de R_e son menores a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución. La explicación a este hecho es idéntica a la comentada anteriormente para el resto de los materiales tanto en solución saturada de Ca(OH)_2 sin carbonatar como en solución carbonatada, y está directamente relacionada con el aumento en la conductividad de las soluciones al incrementarse en ellas la concentración de NaCl.

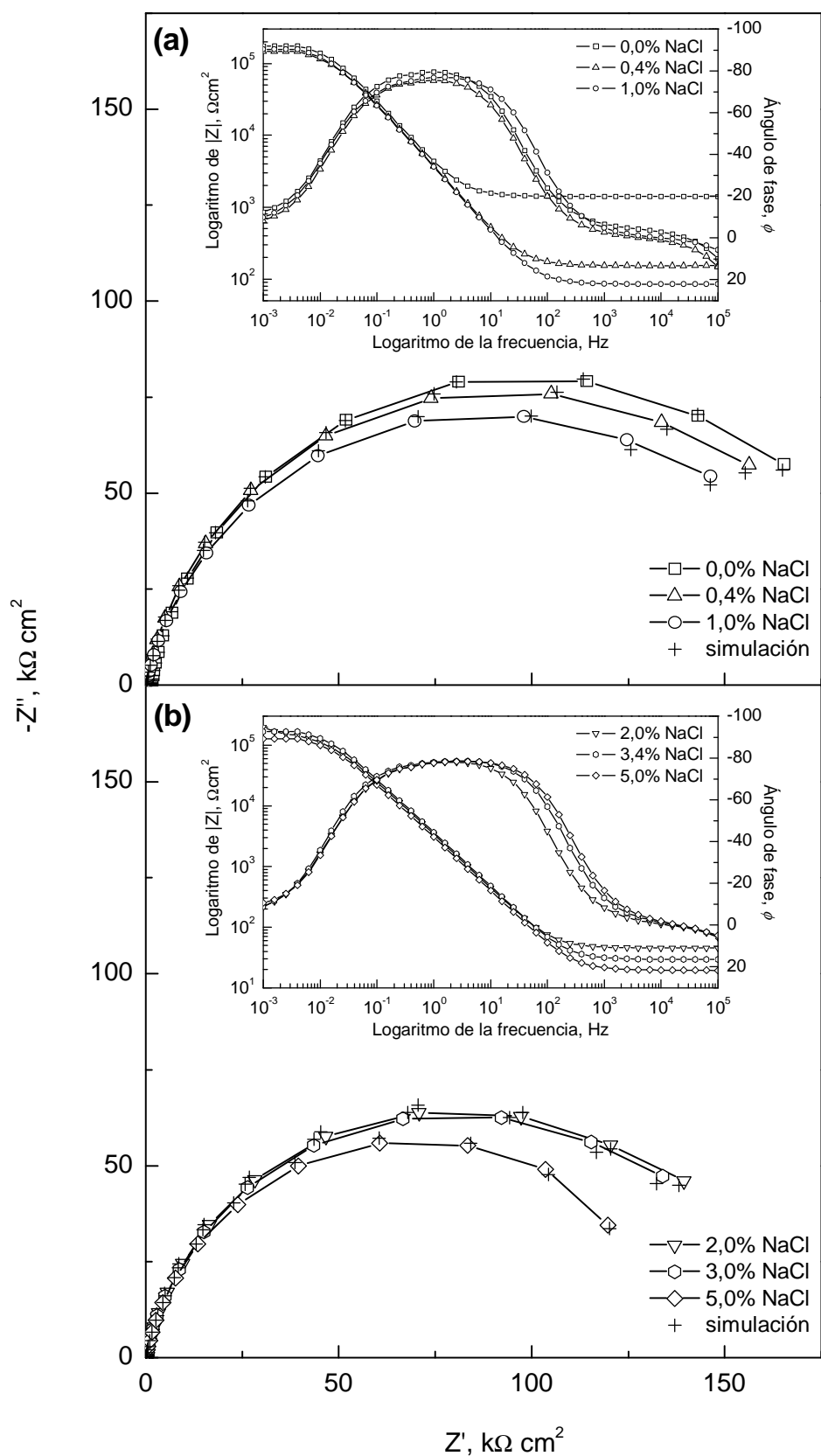


Figura 52. Diagramas de Nyquist y de Bode del acero inoxidable ACX 060 en soluci3n carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl: (a) 0,0%, 0,4%, 1,0% y (b) 2,0%, 3,0% y 5,0%.

Tabla XVII. Parámetros utilizados en el modelado de los datos de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	R_e (Ωcm^2)	R_l ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p1} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_{tc} ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p2} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2
0,0	1409	41,280	434,91	0,922	0,179	55,80	0,896
0,4	153,2	1,809	506,38	0,919	0,166	54,79	0,902
1,0	84,5	1,786	431,59	0,927	0,154	56,47	0,901
2,0	45,2	1,049	566,13	0,926	0,152	59,45	0,895
3,0	29,3	0,495	700,05	0,930	0,149	62,18	0,902
5,0	19,5	0,429	606,93	0,924	0,133	66,43	0,900

Los resultados de la simulación obtenidos para la primera constante de tiempo (R_l , Y_{p1} , α_1), correspondiente a valores elevados de frecuencia, muestran la disminución del valor de R_l al aumentar la concentración de NaCl (ver Tabla XVII). Esto indica que la resistencia a los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar en la doble capa electroquímica formada por la solución carbonatada y la película pasiva disminuye progresivamente a medida que la presencia de iones cloruro aumenta en la solución. Se observa un incremento general de Y_{p1} con el aumento de la concentración de NaCl en la solución, aunque dicho valor no parece seguir ningún orden, sino que más bien parece mostrar un valor aleatorio, probablemente como resultado del solapamiento de ambas constantes de tiempo. Los valores de α_1 , por otro lado, parecen permanecer estables a lo largo de todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. Al igual que para el acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar, diversos autores han observado y descrito este fenómeno anteriormente en solución carbonatada, asociando la transformación de $\gamma\text{-FeOOH}$ a Fe_3O_4 como la responsable de tal comportamiento [81,128,132,133].

En lo referente a la segunda constante de tiempo (R_{tc} , Y_{p2} , α_2), asociada al proceso de transferencia de carga, se observa en la Tabla XVII que el valor de R_{tc} presenta la misma tendencia que la mostrada anteriormente por el material para la primera constante de tiempo, así como la mostrada por el material en solución saturada

de Ca(OH)_2 sin carbonatar. A medida que la concentración de NaCl aumenta en la solución, el valor de R_{tc} descende, indicando una menor resistencia al fenómeno de corrosión. En este caso, resulta interesante destacar como el efecto de la carbonatación, por sí solo, es capaz de reducir la resistencia a la corrosión del acero inoxidable ACX 060 notablemente, mostrando valores de R_{tc} en solución carbonatada en ausencia de NaCl menores que aquellos observados para el mismo material en solución saturada de Ca(OH)_2 sin carbonatar con una concentración de NaCl del 5,0% (ver Tablas IX y XVII). Una vez que el NaCl está presente y se incrementa su concentración en la solución carbonatada, el valor de R_{tc} descende, mostrando el efecto conjunto que el fenómeno de carbonatación y la presencia de iones cloruro provocan sobre la pasividad del acero inoxidable ACX 060.

Con respecto a los parámetros asociados a CPE_2 , en este caso, pese a observar un aumento Y_{p2} , el valor de α_2 presenta una relativa estabilidad. No obstante, el aumento de Y_{p2} da información de la pérdida de homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva, atribuida a la desestabilización que provoca sobre la superficie del electrodo el aumento de NaCl en la solución, asociada al proceso de corrosión.

Por lo tanto, del estudio de los valores de R_{tc} y de CPE_2 , puede afirmarse que tanto el efecto del fenómeno de carbonatación, como la combinación de dicho fenómeno con la presencia de iones cloruro en el medio, tienen influencia directa en las propiedades protectoras de la película pasiva del acero inoxidable ACX 060, volviendo a ésta menos protectora y, por tanto, haciendo al material más susceptible a la corrosión.

5.2.4 VARIACIÓN DE R_{tc} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 53 muestra la variación de la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , frente a la concentración de NaCl en solución carbonatada para los tres materiales estudiados.

Se observa que en ausencia de iones cloruro, el acero al carbono presenta el valor más bajo de R_{tc} , hecho que se repite para todas las concentraciones de NaCl ensayadas, indicando que es el material que menor resistencia presenta frente al fenómeno de corrosión de los tres aceros estudiados. Con la presencia de NaCl en el medio, se observa un descenso del valor de R_{tc} , tendencia que se mantiene al aumentar la concentración de NaCl en la solución carbonatada. No obstante, en el intervalo de concentración de NaCl entre 1,0% y 3,0%, el descenso es menos acusado, observándose un pequeño rellano en el que el incremento de la concentración de NaCl no parece tener una gran influencia sobre R_{tc} . Al alcanzarse una concentración de NaCl igual a 5,0% se observa el mayor descenso de R_{tc} , obteniéndose el valor más pequeño de todos los mostrados por el acero al carbono en el intervalo de concentraciones ensayadas en solución carbonatada, como puede observarse en la Tabla XV.

Los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 muestran la misma tendencia que el acero al carbono, con valores de R_{tc} que descienden con el aumento en la concentración de NaCl en la solución carbonatada, mostrando un rellano en el intervalo de concentración de NaCl comprendido entre 1,0% y 3,0%. Cuando la concentración de NaCl alcanza el 5,0% se obtienen los valores más pequeños de R_{tc} para ambos aceros inoxidables en el intervalo de concentración ensayado en solución carbonatada. Es interesante indicar que los valores de la resistencia de transferencia de carga son superiores en el AISI 304 con respecto al ACX 060, tanto en ausencia como en presencia de NaCl hasta una concentración igual a 3,0%. No obstante, cuando se alcanza una concentración igual a 5,0% en la solución carbonatada, el valor de R_{tc} del AISI 304 desciende por debajo del correspondiente al ACX 060.

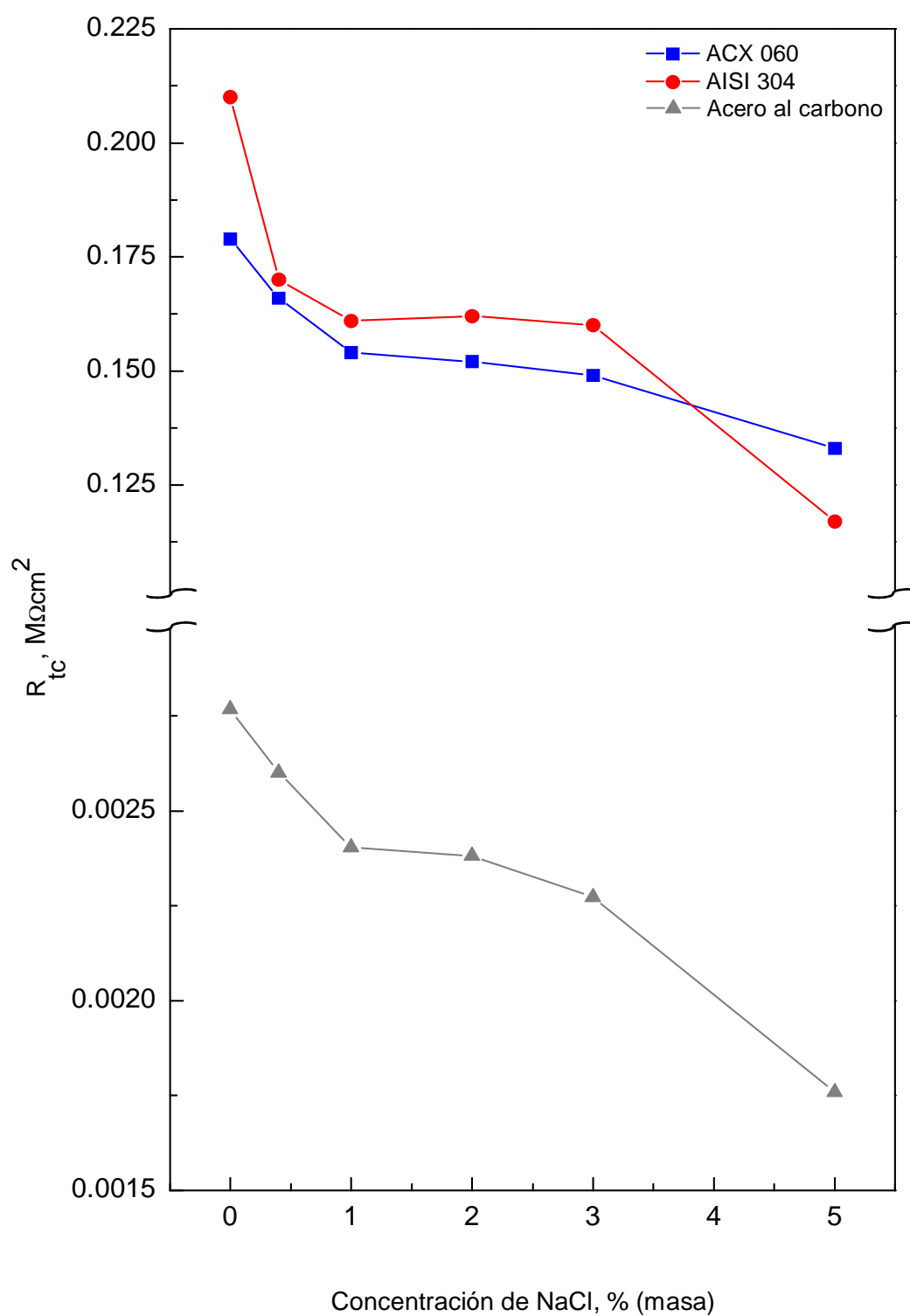


Figura 53. Variación de la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución carbonatada.

Por lo tanto, del estudio del valor de R_{tc} de los tres materiales ensayados en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl, se observa que el efecto del fenómeno de carbonatación, por sí solo, es suficiente para hacer que la resistencia frente a la corrosión del acero al carbono descienda en dos órdenes de magnitud por debajo de la de los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Al combinarse el efecto de la carbonatación y la presencia de iones cloruro, la resistencia frente a la corrosión desciende en los tres materiales estudiados, mostrando la relación directa existente entre la presencia de iones despasivantes en medio carbonatado y la susceptibilidad frente al fenómeno de corrosión para dichos materiales.

5.2.5 VARIACIÓN DE Y_p e Y_{p2} FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

La Figura 54 muestra la variación de Y_p e Y_{p2} para el acero al carbono y los aceros inoxidables ACX 060 y AISI 304, respectivamente, frente a la concentración de NaCl en solución carbonatada.

Teniendo en cuenta, como ya se expresó anteriormente en esta Memoria, que el valor de Y_p , parámetro correspondiente a un CPE, tiene relación directa con la homogeneidad del electrodo sobre el que tiene lugar el proceso con el que está relacionado, los cambios en este parámetro reflejan las alteraciones que se producen sobre la superficie de dicho electrodo, dando información sobre la tendencia que el mismo experimenta frente al fenómeno de corrosión.

Se observa que tanto en ausencia como en presencia de NaCl en la solución carbonatada, el acero al carbono presenta valores de Y_p un orden de magnitud superiores a los presentados por los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Al estar presente e incrementarse la concentración de NaCl en la solución carbonatada, Y_p aumenta linealmente hasta alcanzar un rellano en el intervalo de concentración comprendido entre 2,0% y 5,0%, donde los valores de Y_p se mantienen relativamente estables con el incremento en la concentración de NaCl.

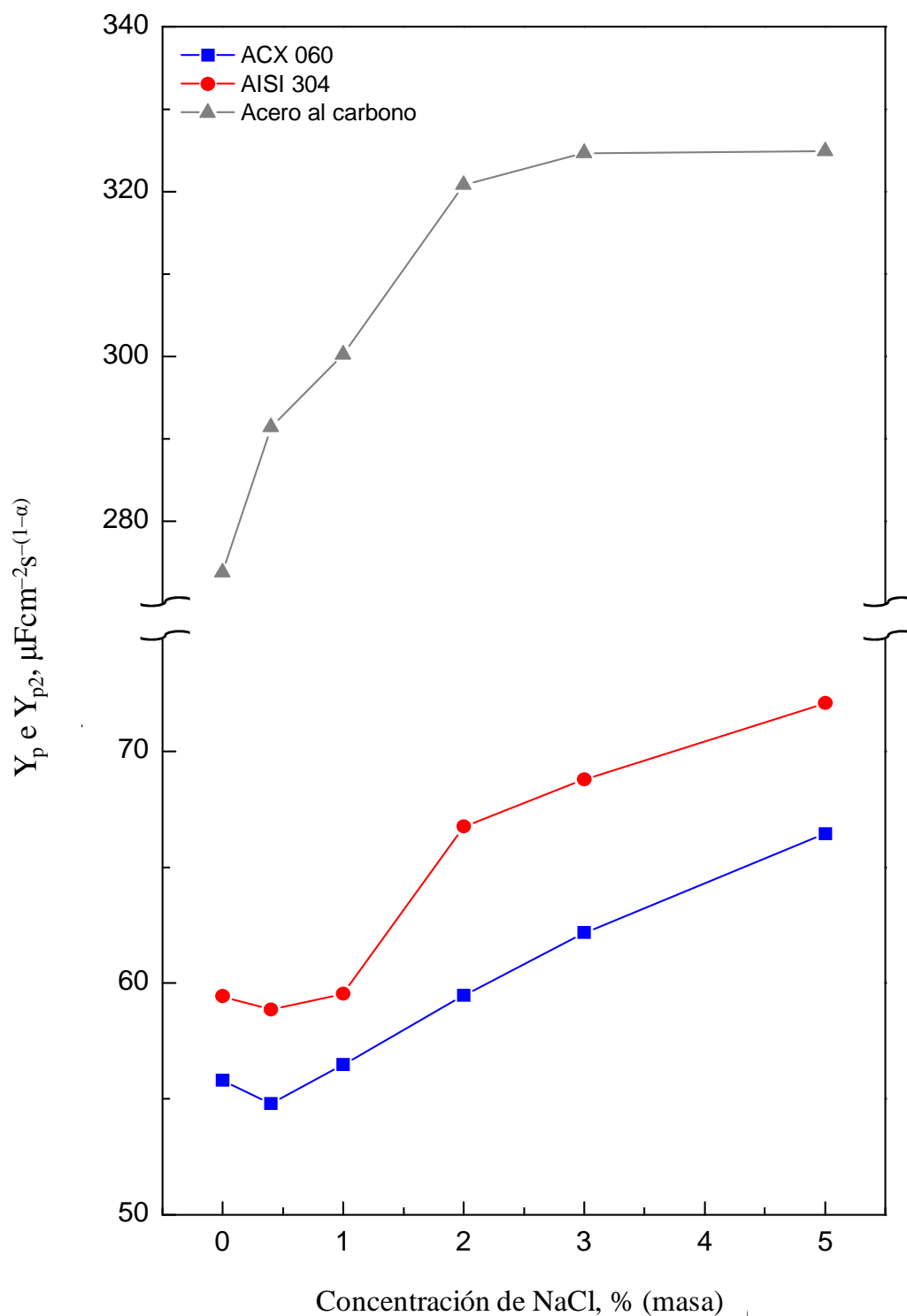


Figura 54. Variación de los parámetros Y_p (acero al carbono) e Y_{p2} (aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060) frente a la concentración de NaCl (% masa) en solución carbonatada.

Los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 presentan un comportamiento muy similar entre ellos, mostrando una tendencia prácticamente idéntica, como puede verse en la Figura 54. Se observa que tanto en ausencia de iones cloruro como cuando la concentración de NaCl en la solución carbonatada es igual a 0,4% y 1,0%, los valores de Y_{p2} son similares. Al incrementarse la concentración de NaCl se observa un constante aumento de Y_{p2} para ambos materiales hasta alcanzar un valor máximo cuando la concentración de NaCl es igual a 5,0%.

Por lo tanto, se observa como el fenómeno de carbonatación interviene en la homogeneidad de la superficie del electrodo, afectando a la pasividad de los tres materiales estudiados. Igualmente, se observa como el efecto conjunto de la carbonatación y la presencia de iones cloruro genera un aumento en los valores de Y_p e Y_{p2} , lo que indica la progresiva pérdida de homogeneidad y, por tanto, de pasividad, tanto del acero al carbono como de ambos aceros inoxidable con el incremento en la concentración de NaCl en la solución carbonatada.

5.2.6 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Tabla XVIII muestra los valores tanto de β_a y β_c , como los de la constante B para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl, obtenidas mediante curvas de polarización. En el caso del acero al carbono, se utilizaron valores bibliográficos de la constante B de 26 mV para el estado activo, de acuerdo a lo observado en las curvas de polarización cíclica de la Figura 42.

Una vez determinados los valores de la constante B , se determinó la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , aplicando la relación de *Stern-Geary*, Ecuación (30), donde R_p se define por la suma de R_l y R_{tc} , al representar R_p el punto en el que el diagrama de impedancia interseca al eje real cuando la frecuencia tiende a cero.

Tabla XVIII. Valores de β_a , β_c y de la constante B para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	AISI 304			ACX 060		
	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)
0,0	262,50	196,80	48,84	298,16	212,07	53,81
0,4	275,44	188,30	48,56	300,25	208,58	53,44
1,0	273,13	181,57	47,36	301,63	199,07	52,07
2,0	276,67	180,01	47,35	316,83	198,66	53,02
3,0	292,16	182,77	48,82	316,13	194,67	52,31
5,0	277,77	184,82	48,19	320,72	194,21	52,52

La Figura 55 muestra los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , resultantes de aplicar la Ecuación (30) a los tres aceros estudiados en solución carbonatada frente a la concentración de NaCl.

En ausencia de NaCl en la solución carbonatada, se observa que la i_{corr} para el acero al carbono supera en un orden de magnitud a la de los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Al estar presente e incrementarse la concentración de NaCl en la solución carbonatada, se observa un aumento regular de la densidad de corriente de corrosión hasta alcanzar la concentración de NaCl igual a 5,0%, donde se observa un aumento más pronunciado, alcanzando aproximadamente los $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 muestran un comportamiento similar entre sí. Se observa que la densidad de corriente de corrosión aumenta con el incremento en la concentración de NaCl. Al igual que lo observado para el acero al carbono, la i_{corr} muestra un aumento más pronunciado al alcanzarse en la solución carbonatada una concentración de NaCl igual a 5,0%. Durante todo el intervalo de concentración estudiado, el ACX 060 muestra una i_{corr} ligeramente superior al AISI 304. No obstante, ambos presentan un valor ligeramente inferior cuando la concentración de NaCl es igual a 5,0%, de acuerdo a lo observado en el comportamiento de R_{tc} en solución carbonatada para ambos aceros inoxidables.

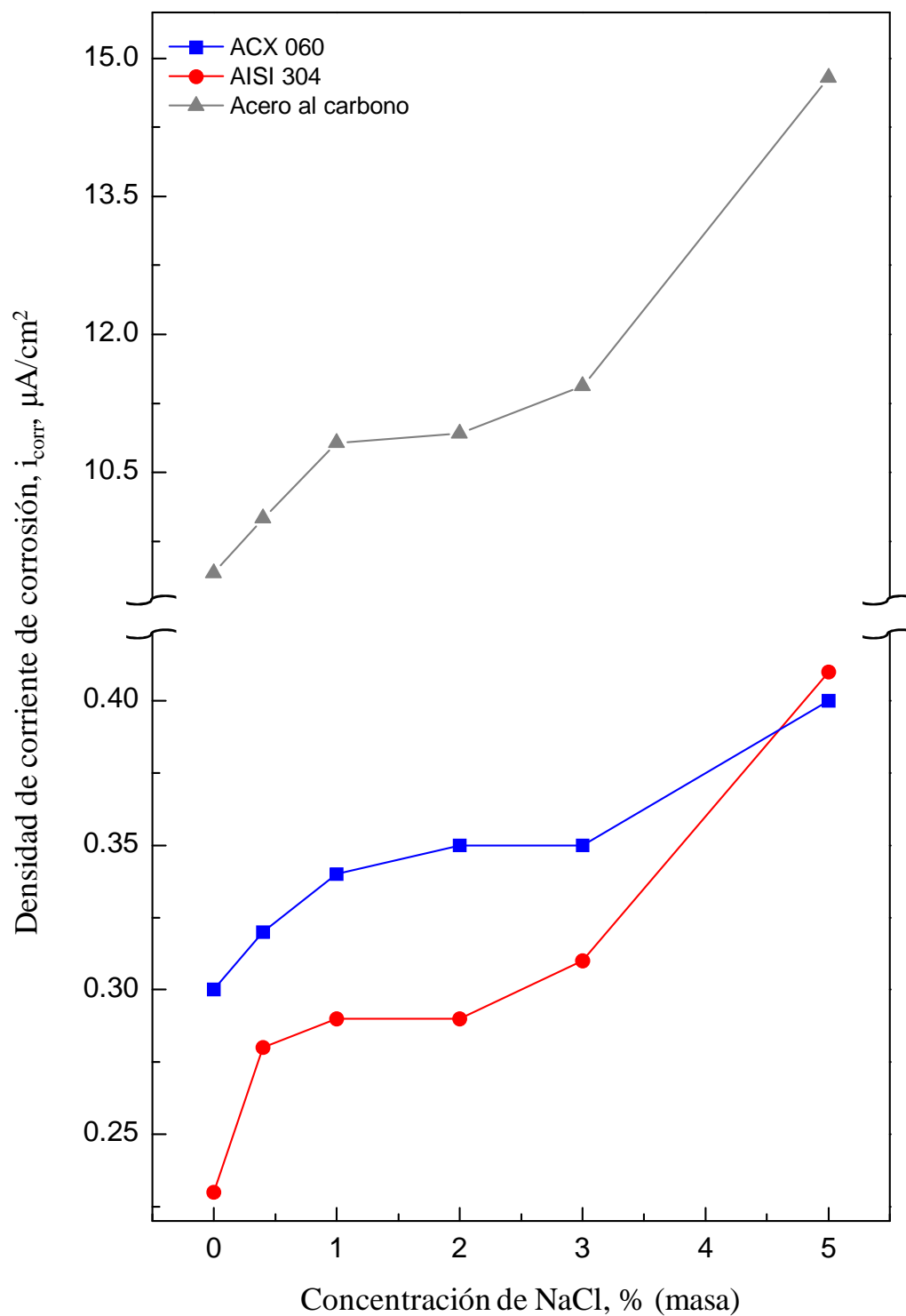


Figura 55. Representación de los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

5.2.7 COMPARATIVA ENTRE LA i_{corr} OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS Y DE ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Figura 56 muestra los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl obtenidos mediante el método de intersección y de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS.

Se observa la buena concordancia entre los valores de i_{corr} obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas y EIS para ambos aceros inoxidable, donde los obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, como se observó en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar (ver Figura 41), son ligeramente superiores a los obtenidos mediante el método de intersección. Mediante ambas técnicas puede observarse la misma tendencia, con un aumento de i_{corr} con el incremento en la concentración de NaCl en la solución carbonatada.

En el caso del acero al carbono, se observa una importante discordancia de los datos obtenidos mediante ambas técnicas cuando la solución carbonatada contiene NaCl, con una diferencia de aproximadamente cuarenta unidades entre los obtenidos mediante el método de intersección y los obtenidos mediante EIS. La presencia de un fenómeno de difusión a valores bajos de frecuencia, registrado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, como fenómeno que controla la corrosión, hace que no sea posible alcanzar un estado estacionario mediante técnicas potenciodinámicas y que, por tanto, la i_{corr} obtenida mediante el método de intersección no sea precisa, mostrando la elevada discordancia que se aprecia en la Figura 56.

Los valores de i_{corr} obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, confirman la atribución del proceso corrosivo de transferencia de carga a la constante de tiempo a valores bajos de frecuencia para ambos aceros inoxidable, ya que son los valores de R_{tc} , tres órdenes de magnitud superiores a R_l , los que hacen que al ser aplicados en la Ecuación (30) se obtengan valores de i_{corr} similares a los obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas, como el método de intersección.

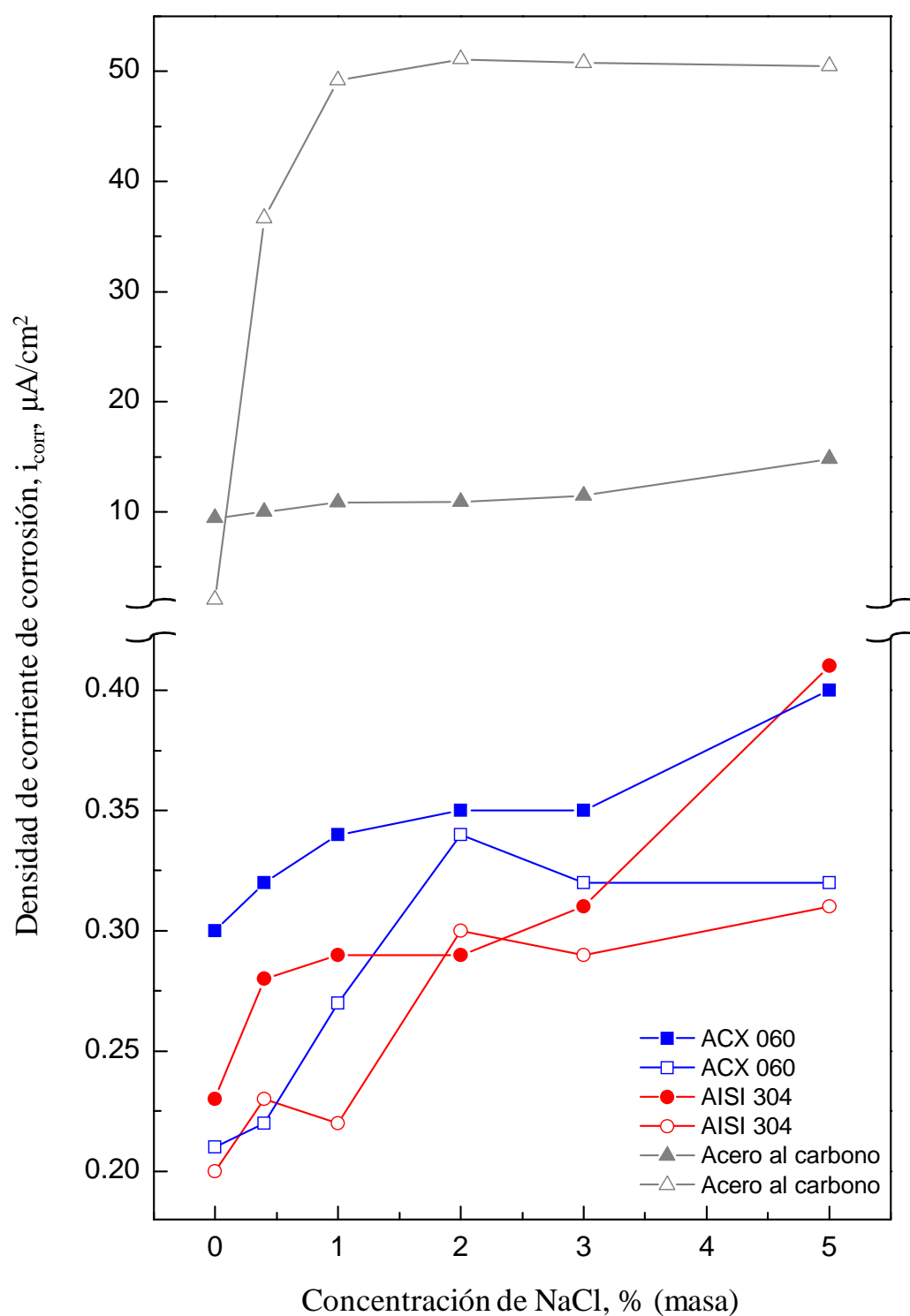


Figura 56. Representación de los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas (símbolos vacíos) y espectroscopía de impedancia electroquímica (símbolos llenos).

5.2.8 EVALUACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA POR LAS TRANSFORMADAS DE *KRAMERS-KRONIG* (KK)

Se utilizaron las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para determinar la consistencia de los resultados experimentales de impedancia obtenidos. Las Figuras A:10–A:18, incluidas en el Anexo, muestran la comparación entre los datos experimentales y los obtenidos mediante las transformadas de K-K para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl. Se observa que la consistencia de los datos experimentales es buena para todo el intervalo de frecuencias, existiendo una pequeña dispersión a bajas frecuencias, probablemente debida a inestabilidades en los procesos de relajación de los sistemas a valores de frecuencia muy bajos (inferiores a 4×10^{-2} Hz) o al ruido producido durante la realización de la medida.

Adicionalmente, los resultados se analizaron utilizando una función estadística para expresar la dispersión entre los datos experimentales y los datos transformados, Ecuación (37) [119].

La Tabla XIX muestra los valores del error medio, ΔZ , expresados en tanto por ciento, obtenidos al aplicar la Ecuación (37) a los datos obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* para cada uno de los materiales en solución carbonatada para todo el intervalo de concentraciones de NaCl ensayado.

Se observa que los valores de los errores medios calculados mediante la aplicación de la Ecuación (37) no superan en ningún caso el 3,0%, tanto para la transformación de la parte imaginaria a la parte real como de la parte real a la parte imaginaria, satisfaciendo así las transformadas de *Kramers-Kronig* [119]. Esto confirma la consistencia, y por tanto la validez, de los datos experimentales obtenidos mediante EIS.

Tabla XIX. Valores de ΔZ para el acero al carbono y los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl.

% NaCl (masa)	ΔZ , %					
	Acero al carbono		AISI 304		ACX 060	
	Imag→Real	Real→Imag	Imag→Real	Real→Imag	Imag→Real	Real→Imag
0,0	0,83	1,23	0,52	1,17	0,50	1,56
0,4	0,88	0,66	1,33	1,26	0,97	2,74
1,0	0,30	0,62	0,77	2,26	0,77	2,26
2,0	0,23	0,55	0,56	1,64	0,89	1,60
3,0	0,40	0,82	0,93	2,35	0,69	1,25
5,0	0,19	0,51	0,45	1,19	0,60	1,82

**6 SOLUCIÓN CARBONATADA CON
PRESENCIA DE IONES CLORURO.
EFECTO DEL NITRITO SÓDICO
COMO INHIBIDOR DE LA
CORROSIÓN**

6 SOLUCIÓN CARBONATADA CON PRESENCIA DE IONES CLORURO. EFECTO DEL NITRITO SÓDICO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN

Una de las alternativas en la lucha contra la corrosión que sufren los refuerzos en las EHA es el uso de inhibidores de corrosión. Dentro del amplio abanico existente de inhibidores de corrosión utilizados en el sector de la construcción, el nitrito sódico, NaNO_2 , estudiado por otros autores, ha mostrado resultados favorables, aumentando la resistencia frente a la corrosión de armaduras de acero al carbono en EHA.

Como se expuso en el Capítulo 1 de esta Memoria, los nitritos, bien en su forma de sal cálcica o sódica, son inhibidores anódicos. Su mecanismo de actuación se basa en la reacción con los cationes Fe^{+2} liberados en las zonas anódicas cuando está teniendo lugar un proceso de corrosión, promoviendo la formación de una película de óxido estable. Esta película actúa como barrera protegiendo al metal base del medio agresivo y deteniendo el proceso de corrosión, alargando así la vida útil en servicio de la EHA.

En este capítulo, se estudia la resistencia a la corrosión del nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel, ACX 060, en medios carbonatados y en presencia de iones cloruro a los que se le adicionó NaNO_2 como inhibidor de corrosión. También se evalúa la resistencia a la corrosión de los otros dos aceros objeto de estudio (AISI 304 y acero al carbono) en las mismas condiciones de ensayo, con fines comparativos.

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos utilizando los tres aceros en contacto con una solución acuosa saturada de Ca(OH)_2 sometida a carbonatación (denominada a partir de ahora solución carbonatada) con una concentración de NaCl igual al 3,0% y diferentes concentraciones de NaNO_2 a la temperatura ambiente del laboratorio y con las mismas técnicas y procedimiento experimental descritos previamente en el Capítulo 3 de esta Memoria.

6.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

6.1.1 ACERO AL CARBONO

La Figura 57 muestra las curvas de polarización cíclica del acero al carbono, utilizando como electrólito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen la relación [NaNO₂]/[NaCl], χ , igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 57 la curva de polarización cíclica correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual al a 3,0% en ausencia de NaNO₂, a efectos comparativos.

Se observa como en las curvas de polarización correspondientes a todas las relaciones χ ensayadas el acero al carbono muestra un comportamiento pasivo. Este hecho, a diferencia de lo observado para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO₂, donde no se observa pasividad en la curva de polarización, se manifiesta por la región en la que un incremento de potencial no conlleva un aumento de la densidad de corriente, que se mantiene constante.

El paso de la región pasiva a la región activa queda determinado por el potencial crítico de picadura, E_{crit} , el cual se manifiesta en la curva como el punto en el que la densidad de corriente aumenta bruscamente. A diferencia de lo observado para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO₂ (ver Figura 42), todas las curvas en las que el electrólito contiene NaNO₂, incluso desde la mínima adición, correspondiente a una relación χ igual a 0,25, definen claramente un E_{crit} . Como se muestra en la Tabla XX, el potencial crítico de picadura presenta valores casi idénticos para χ igual a 1,25 y 1,00. No obstante, para relaciones χ inferiores, los valores de E_{crit} disminuyen, indicando una menor resistencia al ataque localizado por picadura cuando la concentración de NaNO₂ desciende.

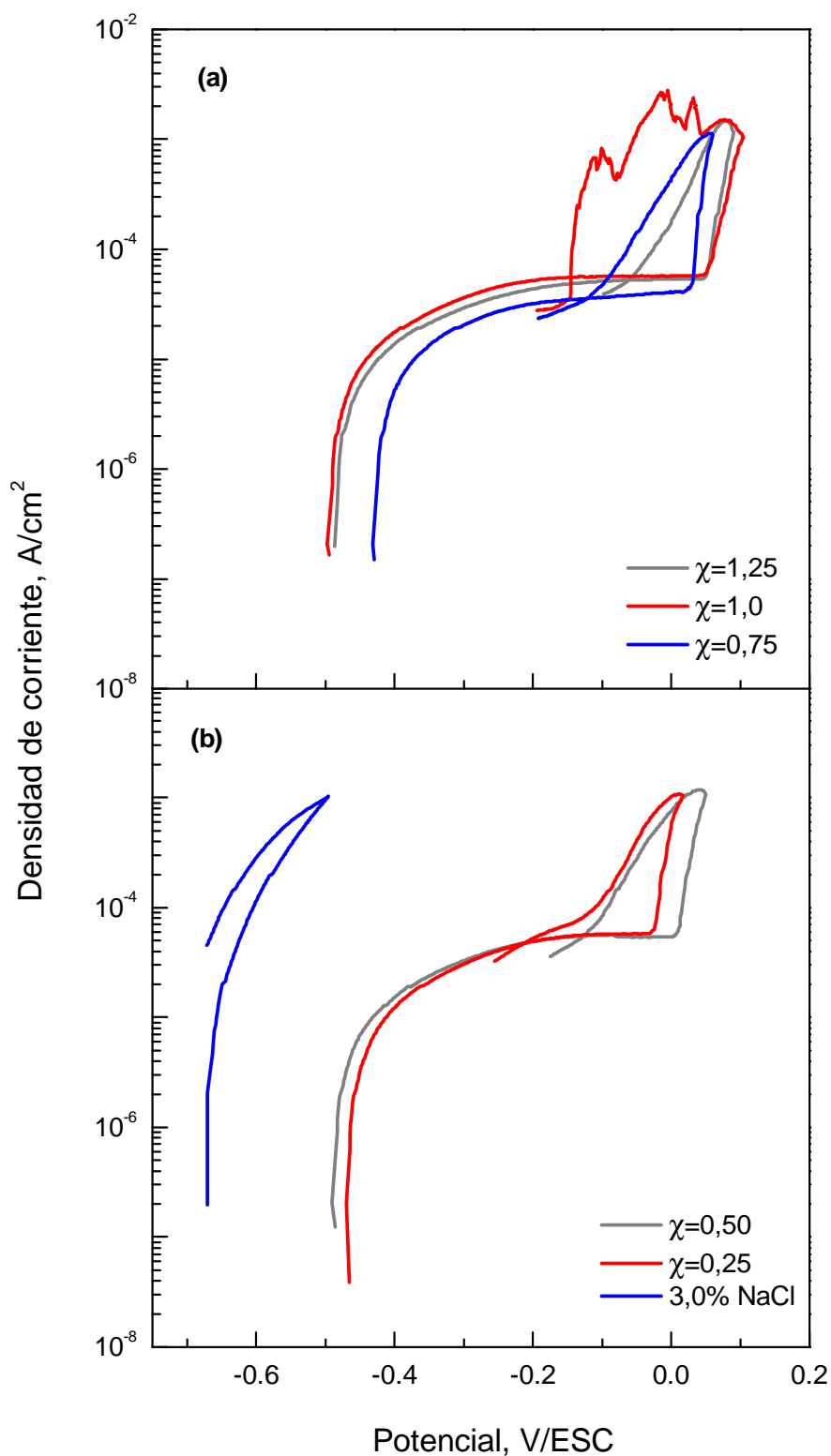


Figura 57. Curvas de polarización cíclica del acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen [NaNO₂]/[NaCl]: (a) 1,25; 1,00; 0,75 y (b) 0,50; 0,25 y 0. La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el parámetro χ .

Se observa que los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , son parecidos para todas las relaciones χ ensayadas (ver Tabla XX). Cabe destacar que estos valores son aproximadamente 200 mV superiores a los mostrados por el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de inhibidor de corrosión, indicando que la presencia de NaNO_2 , incluso desde la relación χ menor, hace que el material muestre un comportamiento más noble, haciéndolo más resistente al fenómeno de corrosión.

Es importante destacar que, a diferencia de lo observado en la curva de polarización cíclica para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , el material muestra un potencial de protección, E_{prot} , definido cuando el electrolito contiene NaNO_2 . Esto indica la capacidad del acero al carbono a repasivarse debido al efecto del inhibidor de corrosión. La repasivación se alcanza cuando la curva de retorno interseca al rellano de pasividad. Cuanto mayor es el bucle de histéresis, mayor resistencia encuentra el acero al carbono a la repasivación [123,124]. El menor ciclo de histéresis, definido por la diferencia entre E_{crit} y E_{prot} , se presenta cuando el valor de la relación χ es igual a 1,25. Para el resto de relaciones χ , los ciclos de histéresis mostrados son similares, indicando una capacidad de repasivación similar en dicho intervalo de concentración de NaNO_2 ensayado. En todos los casos pudo observarse, a simple vista, el ataque por picadura claramente sobre la superficie del material una vez finalizado el ensayo.

Tabla XX. Parámetros de las Figura 57 para el acero al carbono. La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

χ	E_{corr} (V _{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V _{ESC})	E_{prot} (V _{ESC})
1,25	-0,484	2,00	0,049	-0,063
1,00	-0,493	2,14	0,049	-0,146
0,75	-0,426	1,45	0,026	-0,121
0,50	-0,487	1,43	0,009	-0,126
0,25	-0,466	1,75	-0,024	-0,215
0	-0,671	—	—	—

6.1.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304

La Figura 58 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 304, utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen la relación χ igual 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} . Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 58 la curva de polarización cíclica correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO₂, a efectos comparativos.

La Figura 58 muestra como en las curvas de polarización correspondientes a todas las relaciones χ ensayadas el acero inoxidable AISI 304 muestra un comportamiento pasivo. Se observa que los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , son parecidos para todas las relaciones χ ensayadas, como se observa en la Tabla XXI. Es llamativo que el E_{corr} correspondiente al mismo material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO₂ sea ligeramente más noble que aquellos observados en presencia de NaNO₂. De acuerdo al mecanismo de inhibición del NaNO₂, ver Ecuaciones (8) y (9), clasificado como un inhibidor de corrosión anódico, el potencial de corrosión debería ennoblescarse con la presencia de nitrito sódico en el medio.

El paso de la región pasiva a la región activa queda determinado por el E_{crit} . Para la relación χ igual a 1,00, la curva de polarización no muestra un punto definido en el que la densidad de corriente aumente de manera brusca, sino que más bien ésta crece suavemente a valores de potencial superiores a 800 mV_{ESC}. Este hecho, acompañado por la forma de la curva de retorno una vez alcanzado el valor límite de la densidad de corriente impuesto para invertir la polarización en sentido catódico, la cual presenta valores de densidad de corriente menores que la correspondiente a la polarización anódica, así como que no se apreció signo evidente de la presencia de picaduras al finalizar el ensayo, sugieren que no llega a alcanzarse un potencial crítico de picadura. El aumento de la densidad de corriente se debe, en este caso, a la reacción de descomposición de H₂O con la formación de O₂ como producto, ver Ecuación (11).

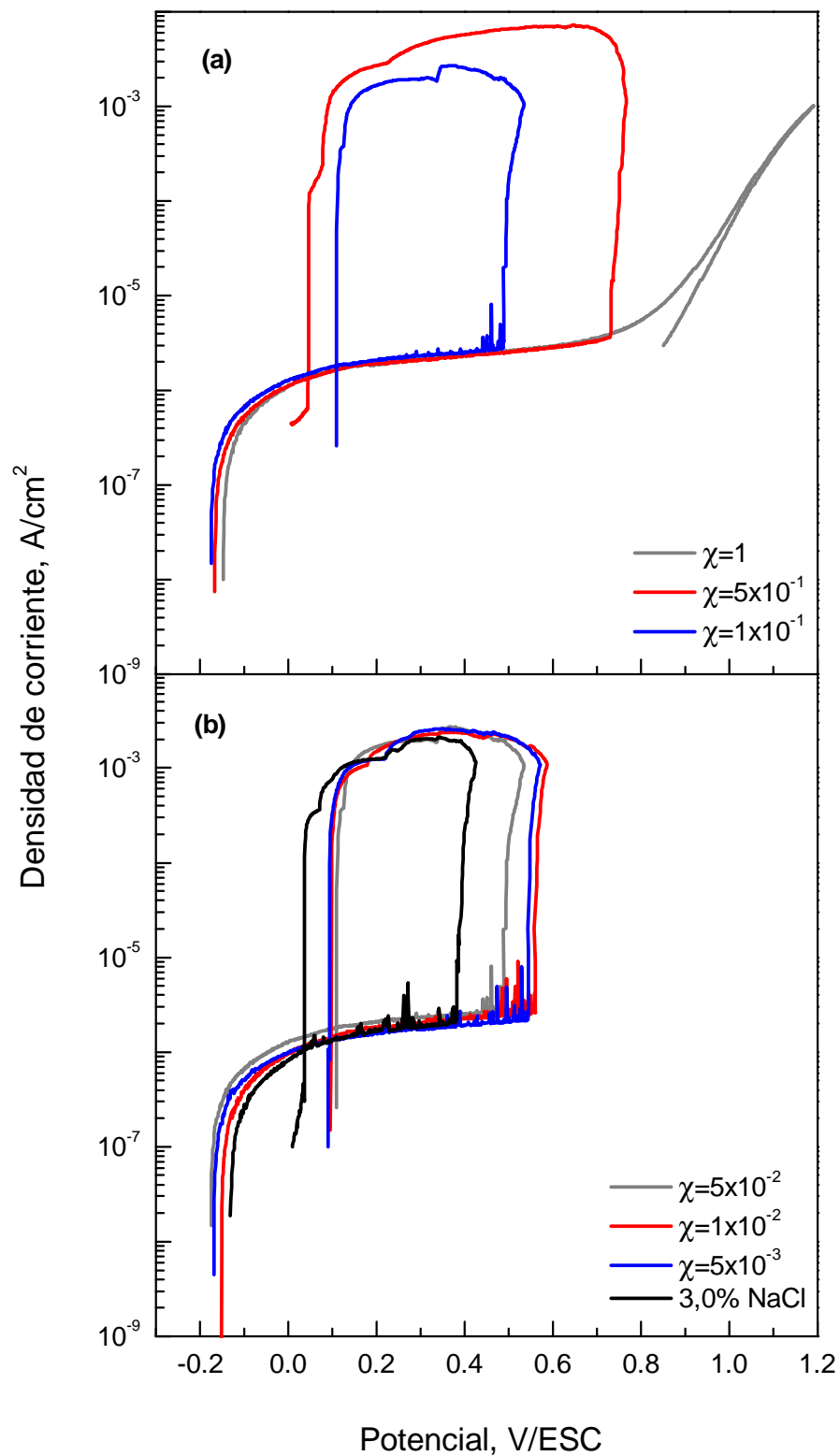


Figura 58. Curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$: (a) 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} y (b) 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} , 0. La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

Para el resto de relaciones χ se observa un E_{crit} definido que desciende a medida que la concentración de NaNO_2 disminuye. Este hecho, observado por otros autores [136,137], está relacionado con la formación de una capa pasiva menos homogénea y, por tanto, menos protectora sujeta a una mayor susceptibilidad al ataque por picadura. Por tanto, las curvas de polarización cíclica de la Figura 58 muestran que, en una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplan que la relación χ sea inferior a 1,00, el acero inoxidable AISI 304 es susceptible a la corrosión localizada mediante la imposición de potenciales superiores a su potencial de corrosión, E_{corr} , pasando del estado pasivo a un estado activo de disolución al alcanzar el potencial crítico de picadura, E_{crit} . No obstante, el E_{crit} observado para todo el intervalo de relaciones χ ensayadas presenta un valor superior al mostrado por el mismo material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de nitrito sódico, indicando la eficacia inhibidora frente a la corrosión del NaNO_2 en medio carbonatado y con la presencia de iones cloruro en la región de picadura.

En la Figura 58 se observa que una vez alcanzado el valor límite de densidad de corriente impuesto, todas las curvas, a excepción de la correspondiente a la relación χ igual a 1,00, definen un E_{prot} tras un marcado ciclo de histéresis. La repasivación se alcanza cuando la curva de retorno interseca al rellano de pasividad. Cuanto mayor es el ciclo de histéresis, mayor resistencia encuentra el acero inoxidable a la repasivación [123,124]. Cuando la relación χ es igual a 5×10^{-1} se presenta el mayor ciclo de histéresis. Para el resto de relaciones χ , los ciclos de histéresis mostrados son similares, indicando una capacidad de repasivación parecida en dicho intervalo de concentración de NaNO_2 . No obstante, que la relación χ igual a 5×10^{-1} presente el mayor ciclo de histéresis, definido por la diferencia entre E_{crit} y E_{prot} , no significa necesariamente que presente la mayor resistencia a la repasivación. Se ha de tener en consideración que el E_{crit} para dicho χ es aproximadamente 250 mV mayor que aquellos observados para el resto de relaciones χ .

En todos los casos, a excepción del correspondiente a χ igual a 1,00, pudo observarse, a simple vista, el ataque por corrosión sobre la superficie del material una vez terminado el ensayo.

Tabla XXI. Parámetros de la Figura 58 para el acero inoxidable AISI 304. La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

χ	E_{corr} (V_{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V_{ESC})	E_{prot} (V_{ESC})
1,00	-0,148	2,40	0,790	—
5×10^{-1}	-0,167	2,25	0,731	0,046
1×10^{-1}	-0,175	2,10	0,489	0,110
5×10^{-2}	-0,155	1,59	0,491	0,064
1×10^{-2}	-0,152	1,80	0,560	0,097
5×10^{-3}	-0,169	1,66	0,545	0,093
0	-0,131	1,67	0,382	0,036

6.1.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060

La Figura 59 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable ACX 060, utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las relación χ igual a 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} . Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 59 la curva de polarización cíclica correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , a efectos comparativos.

Se observa que la curvas de polarización cíclica de la Figura 59, correspondientes a todas las relaciones χ ensayadas para el acero inoxidable ACX 060, muestran el comportamiento típico de un material pasivo, con unrellano de pasividad definido como la región en la que un incremento en el valor del potencial impuesto no conlleva un aumento de la densidad de corriente. Al igual que lo observado para el acero inoxidable AISI 304, el ACX 060 muestra valores de E_{corr} similares, siendo el correspondiente al mismo material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de inhibidor de corrosión ligeramente más noble que aquellos observados en presencia de NaNO_2 .

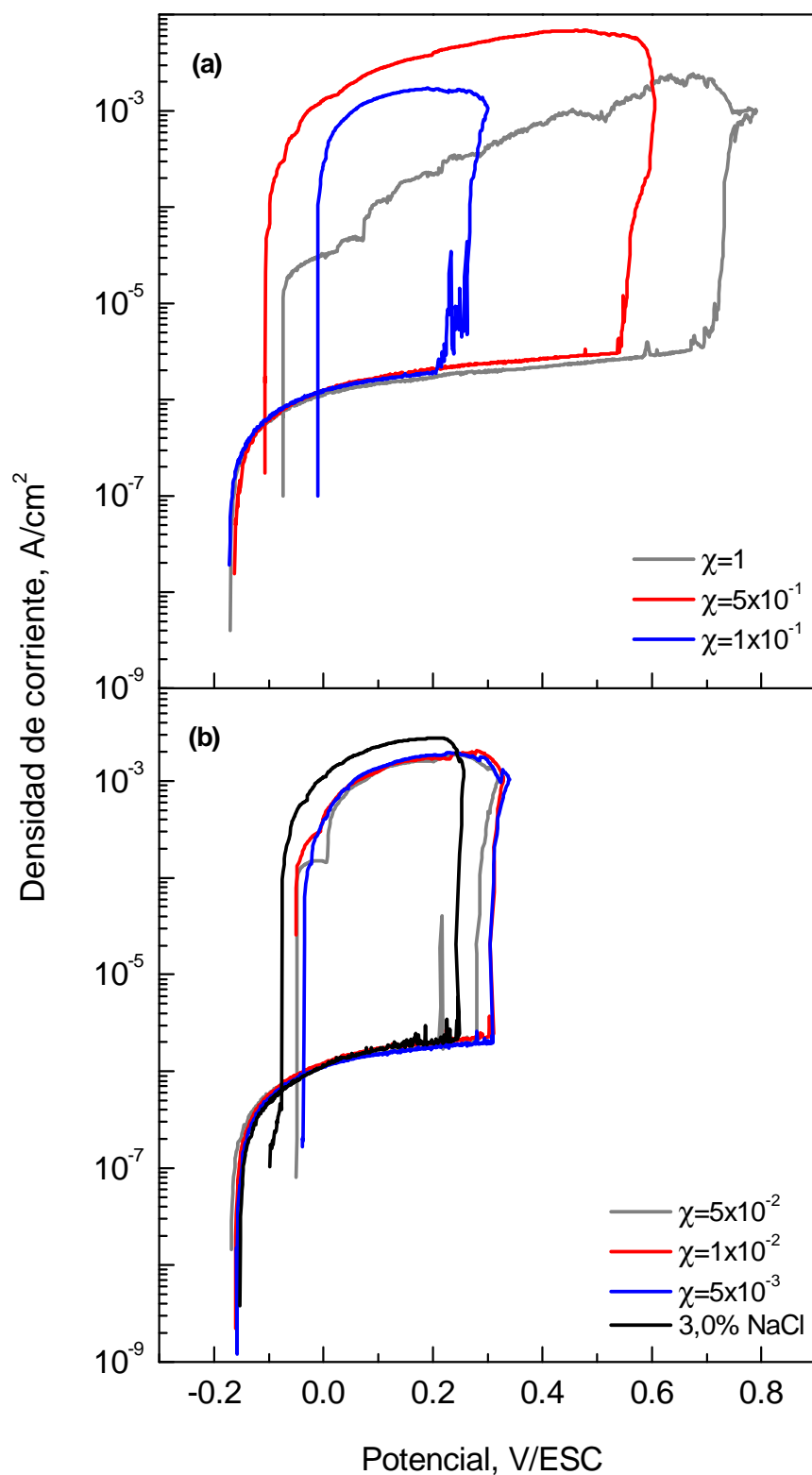


Figura 59. Curvas de polarización cíclica del acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$: (a) 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} y (b) 5×10^{-2} , 1×10^{-2} , 5×10^{-3} y 0. La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

Tabla XXII. Parámetros de la Figura 59 para el acero inoxidable ACX 060. La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

χ	E_{corr} (V _{ESC})	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{crit} (V _{ESC})	E_{prot} (V _{ESC})
1,00	-0,165	2,00	0,708	-0,074
5×10^{-1}	-0,163	2,14	0,544	-0,107
1×10^{-1}	-0,173	1,45	0,263	-0,010
5×10^{-2}	-0,169	1,43	0,280	-0,049
1×10^{-2}	-0,160	1,75	0,305	-0,051
5×10^{-3}	-0,158	1,6	0,304	-0,036
0	-0,153	1,84	0,248	-0,076

Un aumento súbito de la densidad de corriente determina el paso de la región pasiva a la región activa, representado por el E_{crit} . En la Figura 59 se observa que todas las curvas de polarización cíclica presentan un E_{crit} definido que desciende al disminuir la concentración de NaNO_2 y, por tanto, la relación χ . Se observa, igualmente, como el potencial crítico de picadura correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de nitrito sódico, es inferior a aquellos en los que la solución contiene NaNO_2 (ver Tabla XXII). De esta manera, las curvas de polarización cíclica de la Figura 59 muestran que, en una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplan que las relaciones χ descritas anteriormente, el acero inoxidable ACX 060, pese a ser susceptible a la corrosión localizada por picadura mediante la imposición de potenciales E_{corr} , los potenciales críticos de picadura observados para todo el intervalo de relaciones χ ensayado presentan valores superiores al mostrado por el mismo material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de inhibidor de corrosión, indicando la eficacia inhibidora frente a la corrosión del NaNO_2 en medio carbonatado y con la presencia de iones cloruro en la región de picadura.

Una vez alcanzada la densidad de corriente máxima impuesta, la Figura 59 muestra que todas las curvas definen un potencial de protección, E_{prot} , tras un marcado ciclo de histéresis. El ciclo de histéresis, definido por la diferencia entre E_{crit} y E_{prot} , presenta los mayores valores para las relaciones χ iguales a 1,00 y 5×10^{-1} . Para el resto

de relaciones χ , los ciclos de histéresis mostrados son similares, indicando una capacidad de repasivación parecida en dicho intervalo de concentración de NaNO_2 . No obstante, al igual que se ha indicado para el acero inoxidable AISI 304, que las relaciones χ iguales a 1,00 y 5×10^{-1} presenten los mayores ciclos de histéresis (aproximadamente 770 y 650 mV, respectivamente), no significa necesariamente que presenten la mayor resistencia a la repasivación, puesto que el E_{crit} para dichos χ es notablemente superior a aquellos observados para el resto de relaciones.

En todos los casos pudo observarse, a simple vista, el ataque por corrosión sobre la superficie del material una vez terminado el ensayo.

6.1.4 VARIACIÓN DEL E_{corr} FRENTE A LA RELACIÓN $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$

La Figura 60 muestra la variación del potencial de corrosión, E_{corr} , frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , para cada material estudiado utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las siguientes relaciones χ : 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 60 el E_{corr} correspondiente a cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , a efectos comparativos.

La Figura 60(a) muestra que para el acero al carbono, desde la menor relación χ ensayada, igual a 0,25, el E_{corr} aumenta aproximadamente 200 mV, indicando el efecto inhibidor de la corrosión del nitrito sódico sobre el material en la solución ensayada. Este aumento concuerda con el mecanismo de inhibición del NaNO_2 , el cual actúa sobre la semirreacción anódica promoviendo la formación de una película pasivante sobre la superficie del electrodo, volviéndolo más noble. Con el aumento en la relación χ , el E_{corr} se mantiene entorno a 470 mV_{ESC}, mostrando que no existe influencia entre la cantidad de NaNO_2 añadida en la solución y la pasividad del acero al carbono para las relaciones χ ensayadas en el E_{corr} .

La Figura 60(b) muestra que en presencia de NaNO_2 el E_{corr} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 desciende con la menor adición ensayada. Tal comportamiento se observa en ambos materiales hasta que se alcanza la relación χ igual a 1×10^{-1} , valor a partir del cual el E_{corr} aumenta. Estos resultados, aunque observados anteriormente por otros autores [138], no se corresponden con el comportamiento esperado de acuerdo a la naturaleza pasivante del NaNO_2 , clasificado como inhibidor anódico de corrosión. De comportarse de la manera esperada, un incremento en el potencial de corrosión debería ser observado. Esto sugiere que, en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%, el NaNO_2 no es capaz de promover un aumento en el potencial de corrosión que ocasiona la pasividad.

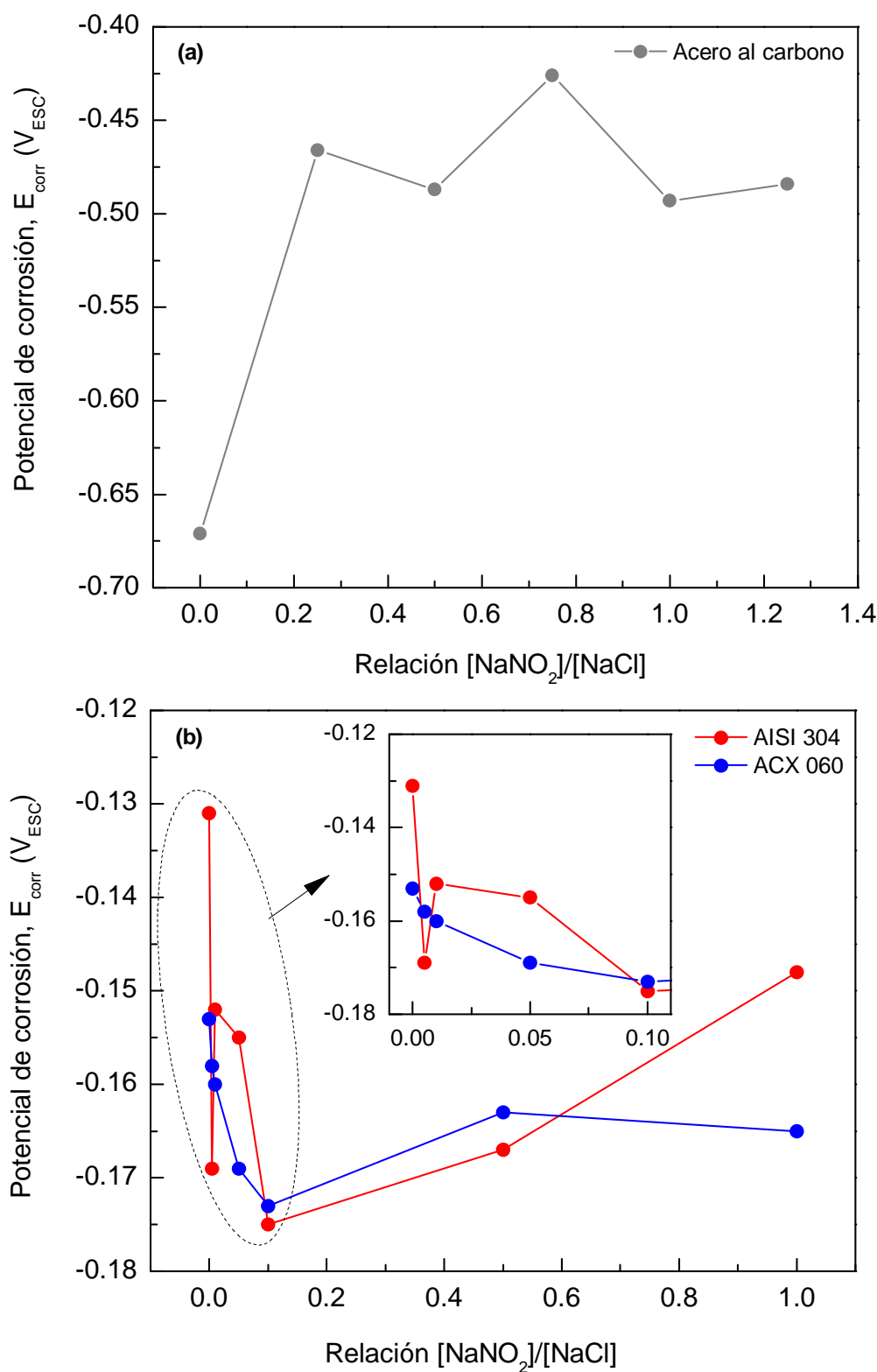


Figura 60. Representación de los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[NaNO_2]/[NaCl]$ ensayada para cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

6.1.5 VARIACIÓN DEL E_{crit} FRENTE A LA RELACIÓN $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$

La Figura 61 muestra la variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , para cada material estudiado utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las siguientes relaciones χ : 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25 para el acero al carbono, y $1,00$, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 61 el E_{crit} correspondiente a los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 (ya que el acero al carbono no definió ninguno en tales condiciones), a efectos comparativos.

La Figura 61(a) muestra como el E_{crit} aumenta con el incremento en la relación χ , indicando la influencia que el NaNO_2 presenta sobre la resistencia a la corrosión localizada de la capa pasiva promovida por dicho inhibidor sobre la superficie del acero al carbono. Se observa que al alcanzar una relación χ igual a 1,00 el E_{crit} se estabiliza, mostrando un valor prácticamente idéntico cuando ésta aumenta a 1,25.

La Figura 61(b) muestra que ambos aceros inoxidable presentan la misma tendencia. Los valores de E_{crit} son siempre mayores para el AISI 304 que para el ACX 060. Para relaciones χ iguales a 5×10^{-3} y 1×10^{-2} cada material presenta valores de E_{crit} casi idénticos (ver Tablas XXI y XXII). Al incrementarse la concentración de NaNO_2 hasta alcanzar relaciones χ iguales a 5×10^{-2} y 1×10^{-1} , se observa un ligero descenso de E_{crit} , lo que significa que la capa pasiva formada sobre la superficie de ambos aceros inoxidable es menos resistente a los fenómenos de corrosión localizada. Este hecho indica que determinadas concentraciones de inhibidor pueden resultar inapropiadas para la correcta protección de un determinado material, como ha sido observado por otros autores [139,140]. No obstante, un significativo aumento del potencial crítico de picadura se observa en las dos concentraciones máximas de NaNO_2 ensayadas. Para la relación χ igual a 1,00 se alcanzan los valores más elevados, con un E_{crit} igual a 790 y 708 mV_{ESC} para el AISI 304 y el ACX 060, respectivamente.

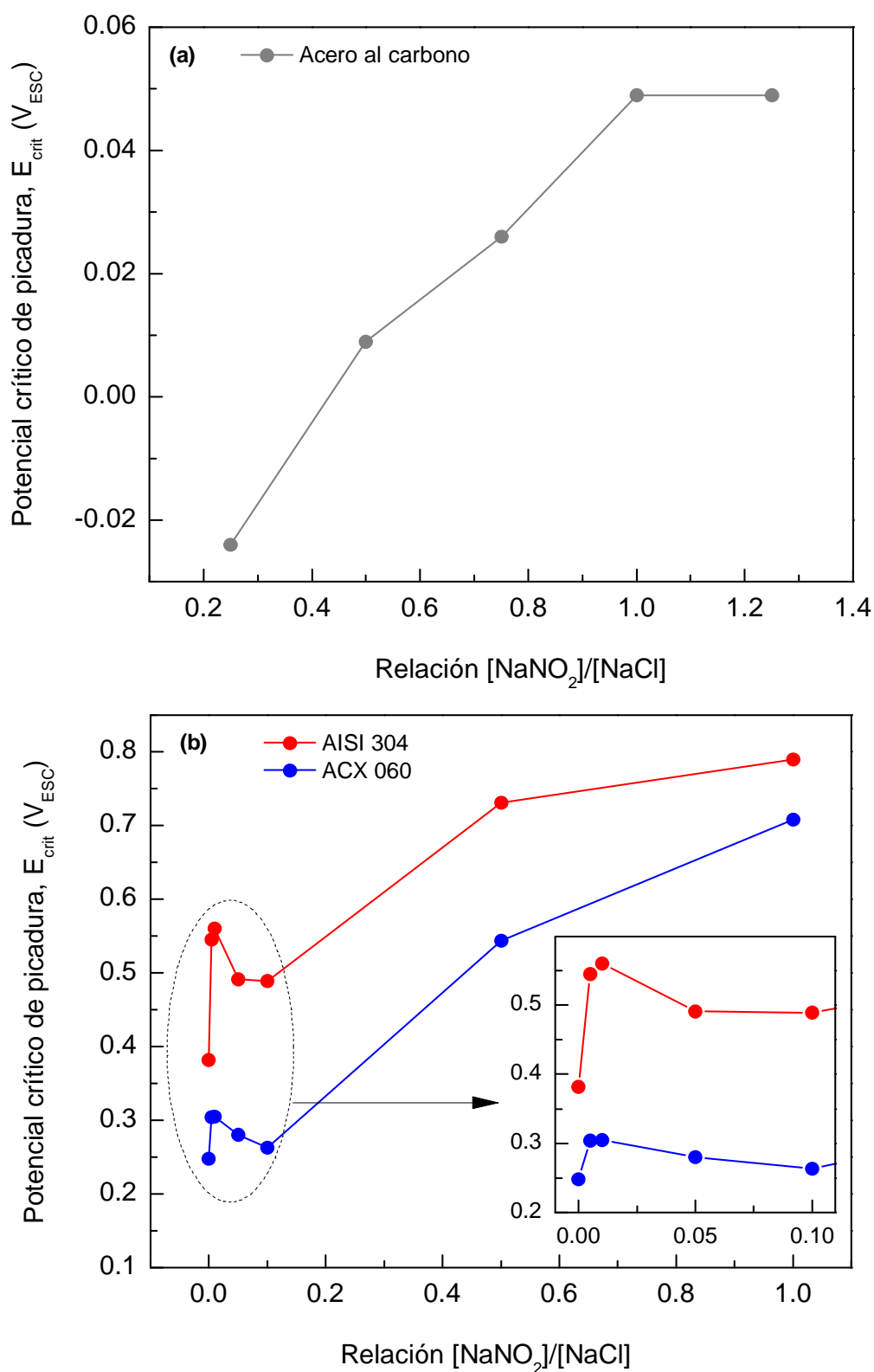


Figura 61. Representación de los valores del potencial crítico de picadura, E_{crit} , para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[NaNO_2]/[NaCl]$ ensayada para cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

Es importante destacar que el E_{crit} mostrado por ambos aceros inoxidable en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , es inferior en todos los casos a los valores de E_{crit} observados cuando la solución contiene NaNO_2 .

El comportamiento observado en la Figura 61 indica la influencia que el NaNO_2 presenta sobre el potencial crítico de picadura tanto para el acero al carbono como para ambos aceros inoxidable, promoviendo, en líneas generales, la formación de una capa pasivante más resistente a la corrosión localizada en las soluciones ensayadas.

6.1.6 VARIACIÓN DEL ΔE_{rell} FRENTE A LA RELACIÓN $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$

La Figura 62 muestra la variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , para cada material estudiado utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las siguientes relaciones χ : 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 62 el ΔE_{rell} correspondiente a los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 (ya que el acero al carbono no definió ninguno en tales condiciones), a efectos comparativos.

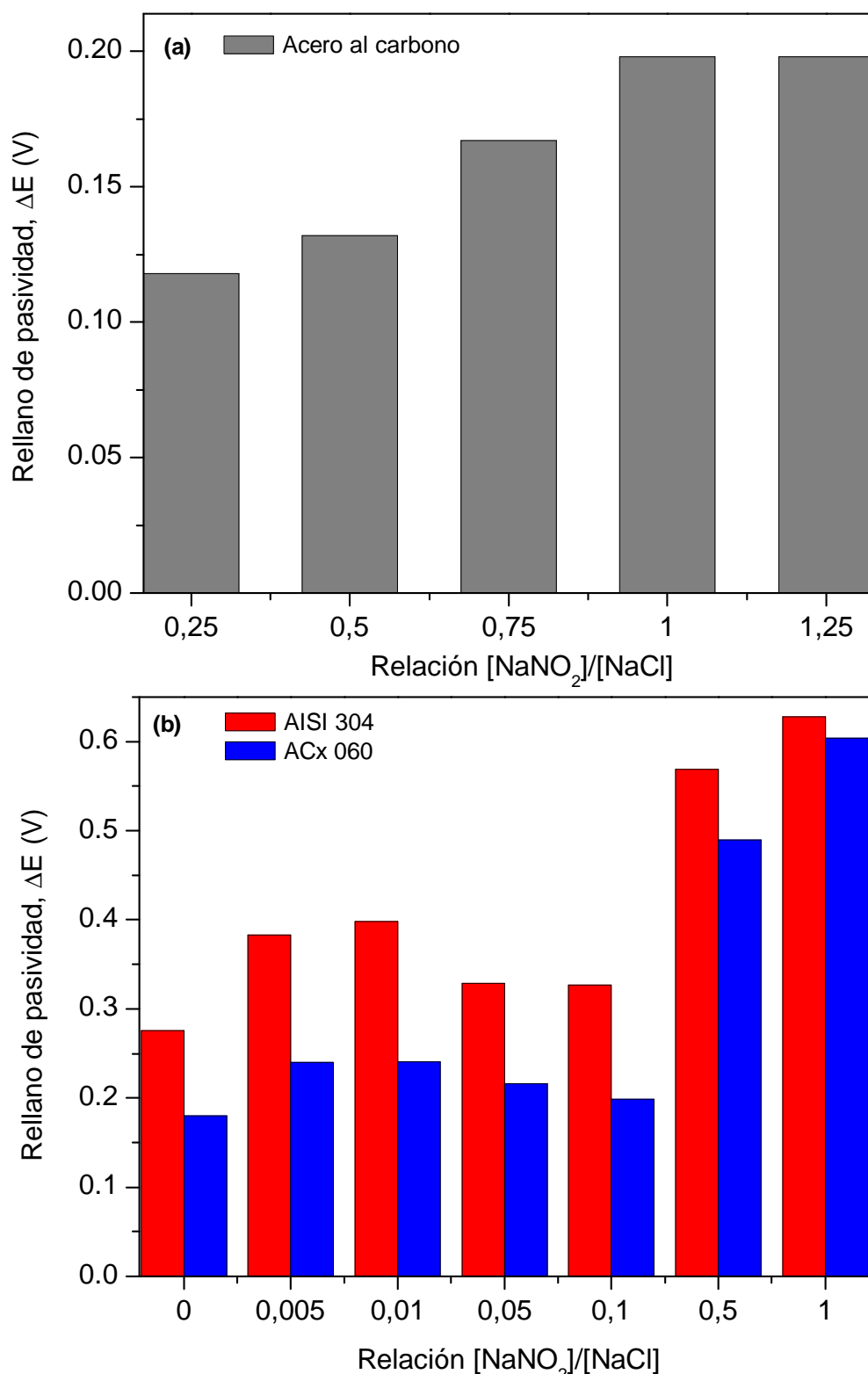


Figura 62. Representación del relano de pasividad, ΔE_{rell} , para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ ensayada para cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

La Figura 62(a) muestra cómo el ΔE_{rell} para el acero al carbono aumenta con el incremento en la relación χ . Al alcanzarse una relación χ igual a 1,00 el ΔE_{rell} se estabiliza, mostrando un rellano de pasividad idéntico cuando ésta aumenta a 1,25.

La Figura 62(b) muestra que ambos aceros inoxidable presentan una tendencia similar. Los ΔE_{rell} mostrados por el acero inoxidable AISI 304 son siempre mayores que los mostrados por el ACX 060 en todo el intervalo de concentración de NaNO_2 ensayado. Se observa como para relaciones χ igual a 0,005 y 0,01 cada material muestra unos rellanos de pasividad muy parecidos. Al incrementarse la concentración de NaNO_2 en la solución, dichos rellanos disminuyen para ambos materiales, indicando que la región donde el material exhibe pasividad se hace menor. Este hecho, en consonancia con el observado para el E_{crit} en las mismas concentraciones de NaNO_2 , indica que determinadas concentraciones de inhibidor resultan inapropiadas para la correcta protección de los dos aceros inoxidables estudiados. Cuando la relación χ aumenta a 0,50 y 1,00 el ΔE_{rell} experimenta un incremento notable en ambos materiales. Los rellanos de pasividad más extensos se alcanzan con la concentración de inhibidor máxima ensayada, para una relación χ igual a 1,00.

Por lo tanto, se observa la influencia que el NaNO_2 tiene sobre la región en la que tanto el acero al carbono como los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 presentan pasividad mostrando, en general, un rellano de pasividad más extenso cuanto mayor es la concentración de NaNO_2 en las soluciones ensayadas.

6.1.7 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS: MÉTODO DE INTERSECCIÓN

La Figura 63 muestra los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , resultantes de aplicar el método de intersección a los tres aceros estudiados frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , para cada material estudiado utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las siguientes relaciones χ : 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} , y 5×10^{-3} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se han incluido en la

Figura 63 los valores de i_{corr} correspondientes a cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , a efectos comparativos.

La Figura 63(a) muestra que los valores de i_{corr} para el acero al carbono descienden con el aumento en la concentración de NaNO_2 en la solución. Es importante destacar como la presencia de inhibidor, incluso desde la menor adición ensayada, promueve la aparición de un estado pasivo, con unas densidades de corriente de corrosión drásticamente inferiores a las observadas cuando la solución carbonatada y contaminada con NaCl no contiene NaNO_2 .

La Figura 63(b), por su parte, muestra que el comportamiento de ambos aceros inoxidables es similar, presentando una tendencia parecida en sus valores de i_{corr} para todas las relaciones χ ensayadas. Se observa que, a excepción de la densidad de corriente de corrosión correspondiente a la relación χ igual a 1,00, el acero inoxidable AISI 304 presenta unos valores de i_{corr} ligeramente superiores a los presentados por el ACX 060. En la Figura 63(b) se observa que para concentraciones de NaNO_2 en las que la relación χ se encuentra en el intervalo comprendido entre 5×10^{-3} y 1×10^{-1} , los valores de i_{corr} oscilan entre $0,53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el AISI 304 y $0,49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el ACX 060. No obstante, cuando la concentración de NaNO_2 aumenta, las densidades de corriente de corrosión de ambos materiales experimentan un descenso que tiene como valor mínimo el alcanzado para la relación χ igual a 1,00.

Por lo tanto, los valores de i_{corr} muestran la relación existente entre la estabilidad del material frente a la corrosión en el E_{corr} y el efecto del NaNO_2 como inhibidor de la corrosión en las soluciones ensayadas. Se observa la relación directa que existe entre dichos parámetros cuando la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ supera un determinado valor. Pese a todo, los valores de i_{corr} mostrados por ambos aceros inoxidables en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de nitrito sódico son menores que aquellos en los que la solución contiene NaNO_2 .

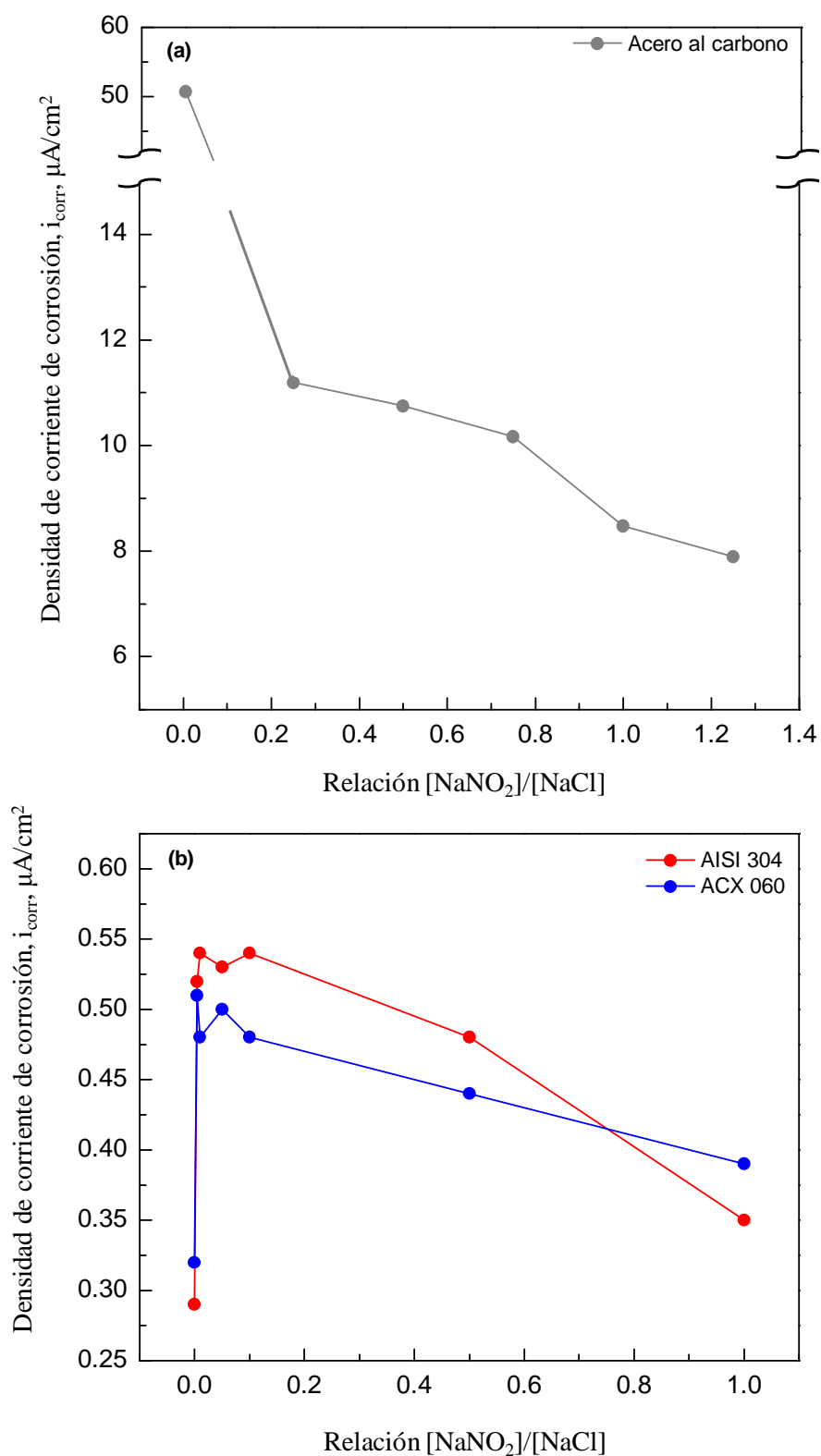


Figura 63. Representación de los valores i_{corr} para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ ensayada para cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

6.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

6.2.1 ACERO AL CARBONO

La Figura 64 muestra los diagramas de Nyquist del acero al carbono utilizando como electrólito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen la relación [NaNO₂]/[NaCl], χ , igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 64 el diagrama de Nyquist correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO₂, a efectos comparativos.

Se observa un comportamiento capacitivo con la formación de un semicírculo definido que va mostrando un aplanamiento progresivo a medida que la relación χ disminuye, indicando una creciente heterogeneidad de la superficie del material, dando lugar a dispersión en la constante de tiempo. La Figura 64 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

Los resultados experimentales de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 34. El circuito eléctrico equivalente propuesto para la simulación de los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente, utilizado igualmente para la simulación de la respuesta del mismo material en solución saturada de Ca(OH)₂ no carbonatada tanto en ausencia como en presencia de NaCl, ha sido utilizado por otros autores para simular la respuesta del acero al carbono en soluciones similar a la empleada en la presente investigación para tiempos cortos de inmersión (inferiores a tres horas) [141]. La aparición de un único semicírculo en el intervalo de frecuencias ensayado indica que el proceso de corrosión está controlado por un proceso de transferencia de carga. En el EEC propuesto, los distintos elementos eléctricos representan los mismos procesos descritos anteriormente. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla XXIII.

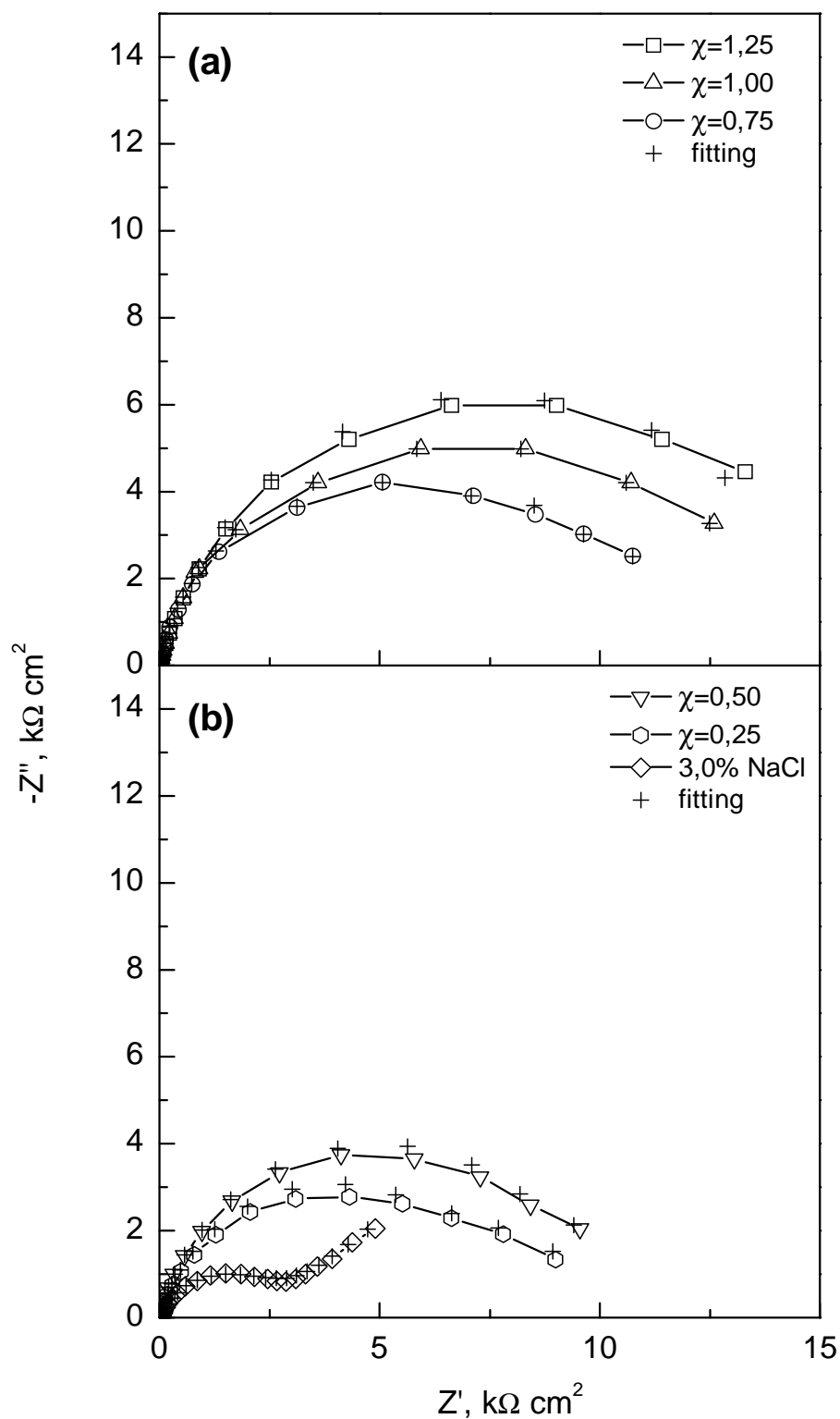


Figura 64. Diagramas de Nyquist del acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen [NaNO₂]/[NaCl]: (a) 1,25; 1,00; 0,75 y (b) 0,50; 0,25 y 0. La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el parámetro χ .

Tabla XXIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂. La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el parámetro χ .

χ	R_e (Ωcm^2)	R_{tc} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_p ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha)}$)	α
1,25	19,4	15,520	1270,3	0,863
1,00	22,3	14,268	1194,3	0,871
0,75	25,7	10,048	1128,3	0,876
0,50	28,6	9,956	1194,6	0,866
0,25	32,2	8,868	1163,3	0,872
0	29,1	2,273	324,7	0,763

En la Tabla XXIII se observa que el valor de la resistencia del electrolito, R_e , es cada vez menor a medida que aumenta la relación χ . Este descenso se produce por un mayor contenido de inhibidor en la solución, lo que indica una mayor concentración de especies iónicas disueltas en ella. Por este motivo, se obtiene una mayor conductividad eléctrica, disminuyendo así la resistencia óhmica al paso de corriente a través del electrolito.

El valor de la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , obtenido para el acero al carbono muestra un aumento con el incremento de la concentración de NaNO₂ presente en la solución. Esto indica que, a medida que la relación χ crece, la resistencia a la corrosión es cada vez mayor. Se observa que el valor más alto de R_{tc} se obtiene para una relación χ igual a 1,25. Es importante destacar que se produce un notable aumento de R_{tc} cuando la solución contiene nitrito sódico, frente al valor observado en ausencia del mismo, incluso desde la menor adición ensayada. Esto indica las propiedades inhibitorias frente a la corrosión de dicha sal sobre el acero al carbono en el E_{corr} . Estos resultados son consistentes con los obtenidos para el mismo material y las mismas soluciones en los ensayos de polarización, donde se observa un aumento de la pasividad desde la menor concentración de NaNO₂ ensayada.

Los valores de Y_p , parámetro asociado al CPE, muestran un incremento notable cuando la solución contiene nitrito sódico frente al valor observado en ausencia del mismo. Como se ha comentado anteriormente en esta Memoria, este parámetro está relacionado con la homogeneidad de la superficie del electrodo sobre el que tiene lugar el proceso de corrosión. La formación de película pasiva, promovida por la acción del NaNO_2 , ver Ecuaciones (8) y (9), sobre la superficie del acero al carbono, en estado activo en ausencia de inhibidor de corrosión como se mostró anteriormente en el Capítulo 5, parece ser la responsable de tal incremento en el parámetro Y_p . Ante la disolución del material debido a las condiciones agresivas impuestas por el efecto conjunto del proceso de carbonatación y la presencia de iones cloruro, el nitrito sódico, presente en la solución, forma un producto protector (posiblemente un óxido, de acuerdo con el mecanismo propuesto) que promueve la pasividad sobre el electrodo. La constante formación de tal producto en las zonas anódicas podría, pese a resultar protectora, formar una película no demasiado homogénea, lo que explicaría el aumento del parámetro Y_p cuando la solución contiene NaNO_2 .

El incremento en la concentración de nitrito sódico no parece tener demasiada influencia en los valores de Y_p obtenidos, a excepción de los correspondientes a las relaciones χ iguales a 1,00 y 1,25, ligeramente superiores al resto de los valores observados. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, tales concentraciones de NaNO_2 podrían promover de manera más activa la formación de tal película pasivante y, por tanto, presentar unos valores de Y_p superiores a los correspondientes a relaciones χ menores.

No se observa que el parámetro α presente influencia alguna en el intervalo de concentración de NaNO_2 ensayado.

6.2.2 ACERO INOXIDABLE AISI 304

La Figura 65 muestra los diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 304 utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , igual a 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} . Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 65 el diagrama de Nyquist correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO₂, a efectos comparativos.

Se observa un comportamiento capacitivo, con la formación de un semicírculo definido y ligeramente aplanado, indicando una ligera falta de homogeneidad en la superficie del material. La Figura 65 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Figura 65 muestra, adicionalmente, los diagramas de Bode correspondientes al sistema. Puede observarse en ellos la presencia de dos constantes de tiempo estrechamente solapadas, manifestándose como dos pequeños hombros en la gaussiana definida por la variación del ángulo de fase, ϕ , con la frecuencia. Estas constantes de tiempo resultan imposibles de identificar en los diagramas de Nyquist debido a su proximidad.

Los resultados experimentales obtenidos de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 36, que contiene dos constantes de tiempo, de acuerdo a lo observado en los diagramas de Bode, donde se muestran sendos elementos de fase constante, CPE, con el fin de simular respuestas capacitivas no-ideales en los fenómenos de doble capa electroquímica.

En el EEC propuesto, utilizado también para la simulación de los resultados experimentales de ambos aceros inoxidable tanto en solución saturada de Ca(OH)₂ no carbonatada como carbonatada, los distintos elementos eléctricos que lo componen representan los mismos procesos descritos anteriormente. Dicho EEC ofrece unos resultados excelentes en la simulación, así como una interpretación física coherente de los resultados obtenidos. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla XXIV.

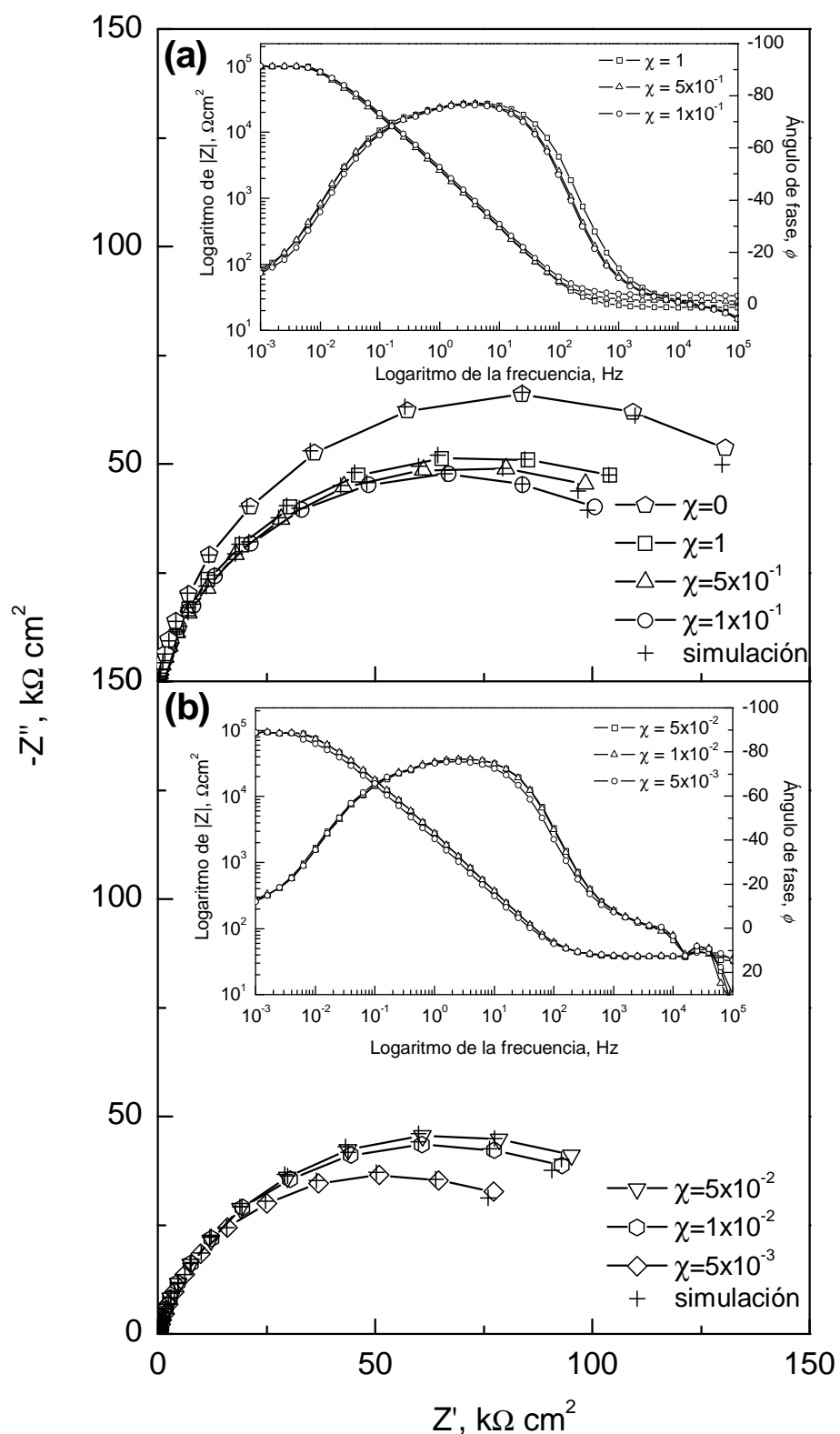


Figura 65. Diagramas de Nyquist y de Bode del acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$: (a) 0,00, 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} y (b) 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} . La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

Se observa que los valores de la resistencia del electrolito, R_e , disminuyen con el incremento en la relación χ . La explicación a este hecho es idéntica a la ya comentada para el acero al carbono en el apartado anterior y responde al aumento de la conductividad en las soluciones al incrementarse en ellas la concentración de especies iónicas disueltas.

Los resultados de la simulación obtenidos para la primera constante de tiempo (R_1 , Y_{p1} , α_1), correspondiente a valores elevados de frecuencia, muestran que cuando el NaNO_2 está presente en la solución el valor de R_1 es notablemente mayor al observado en ausencia de inhibidor (ver Tabla XXIV). Teniendo en cuenta que en el mecanismo de inhibición propuesto para el NaNO_2 , éste actúa promoviendo la formación de una capa pasiva estable, el aumento en los valores de R_1 indica la presencia de productos de reacción sobre la superficie del electrodo con menor tendencia a los fenómenos de oxidación-reducción asociados a ésta constante de tiempo. Se observa que para relaciones χ en el intervalo entre 1×10^{-2} y 5×10^{-1} los valores de R_1 no muestran variación con la concentración de NaNO_2 presente en la solución. Cuando se alcanza la concentración máxima de inhibidor de corrosión ensayada, R_1 aumenta alcanzando el valor máximo observado.

De esta manera, asumiendo que la constante de tiempo a elevadas frecuencias para el acero inoxidable austeníticos AISI 304 en solución carbonatada se atribuye a la transformación de $\gamma\text{-FeOOH}$ a Fe_3O_4 , como está recogido en la bibliografía [81,128,132,133], el aumento del valor de la resistencia de esta primera constante de tiempo podría indicar la menor presencia de $\gamma\text{-FeOOH}$ en la capa pasiva formada sobre el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada en presencia de NaNO_2 en favor de una mayor participación otros productos más estables a los fenómenos de oxidación-reducción en tales condiciones.

Tabla XXIV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂. La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el parámetro χ .

χ	R_e (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p1} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_{tc} ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p2} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2
1,00	22,5	23,752	65,44	0,90	0,130	20,005	0,66
5×10^{-1}	28,4	16,680	68,44	0,90	0,129	22,402	0,67
1×10^{-1}	34,0	16,013	57,78	0,90	0,110	23,106	0,65
5×10^{-2}	37,3	16,089	63,63	0,91	0,114	26,050	0,64
1×10^{-2}	37,8	15,786	64,22	0,91	0,113	25,739	0,60
5×10^{-3}	38,2	14,021	80,81	0,89	0,093	25,127	0,60
0	30,0	0,576	641,59	0,92	0,160	68,79	0,887

En lo referente a la segunda constante de tiempo (R_{tc} , Y_{p2} , α_2), definida a bajas frecuencias y asociada al proceso de transferencia de carga, se observa en la Tabla XXIV que R_{tc} disminuye en presencia de NaNO₂, alcanzando el valor mínimo para una relación χ igual a 5×10^{-3} . Al incrementarse la concentración de NaNO₂ en la solución se produce el aumento de R_{tc} , y se observa que en el intervalo de relación χ comprendido entre 1×10^{-2} y 1×10^{-1} los valores de la resistencia de transferencia de carga no muestran influencia con el aumento en la concentración de NaNO₂. Al alcanzarse las concentraciones máximas ensayadas, correspondientes a las relaciones χ igual a 5×10^{-1} y 1,00, el valor de R_{tc} aumenta, alcanzando su máximo para la mayor concentración de NaNO₂ ensayada. Es importante destacar como el valor de R_{tc} en ausencia de NaNO₂ es menor a cualquiera de los observados en presencia de nitrito sódico, indicando una menor resistencia a la corrosión cuando éste está presente en la solución.

Con respecto a los parámetros asociados a CPE₂, se observa que Y_{p2} tiende a descender y α_2 a aumentar con el incremento en la concentración de NaNO₂. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, estas variaciones indican una mayor homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva como resultado de la mayor presencia de NaNO₂ en la solución.

Por lo tanto, del estudio de los valores de R_{tc} y de CPE_2 , puede afirmarse que el $NaNO_2$ reduce la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 en el potencial de corrosión, E_{corr} , en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%. No obstante, cuando el $NaNO_2$ se encuentra presente en la solución, la resistencia a la corrosión de dicho material se incrementa con la concentración de éste, alcanzándose el máximo de protección cuando la relación $[NaNO_2]/[NaCl]$ es igual al 1,00.

6.2.3 ACERO INOXIDABLE ACX 060

La Figura 66 muestra los diagramas de Nyquist del acero inoxidable ACX 060 utilizando como electrólito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de $NaNO_2$ que cumplen las relaciones $[NaNO_2]/[NaCl]$, χ , igual a 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} , 5×10^{-3} . Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 66 el diagrama de Nyquist correspondiente a dicho material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de $NaNO_2$, a efectos comparativos.

Se observa un comportamiento capacitivo, con la formación de un semicírculo definido y ligeramente aplanado, con su centro situado debajo del eje real, indicando una ligera falta de homogeneidad en la superficie del material. La Figura 66 muestra también los datos de la simulación. Se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Figura 66 muestra, adicionalmente, los diagramas de Bode para el sistema correspondiente. Como sucedía para el AISI 304, a partir de la variación del ángulo de fase, ϕ , con la frecuencia es posible detectar dos constantes de tiempo estrechamente solapadas, imposibles de identificar mediante los diagramas de Nyquist.

Al igual que en el caso del acero inoxidable AISI 404, los resultados experimentales obtenidos de los diagramas de impedancia se simularon utilizando el EEC de la Figura 36, que contiene dos constantes de tiempo, que presenta sendos elementos de fase constante, CPE, con el fin de simular respuestas capacitivas no ideales en los fenómenos de doble capa electroquímica.

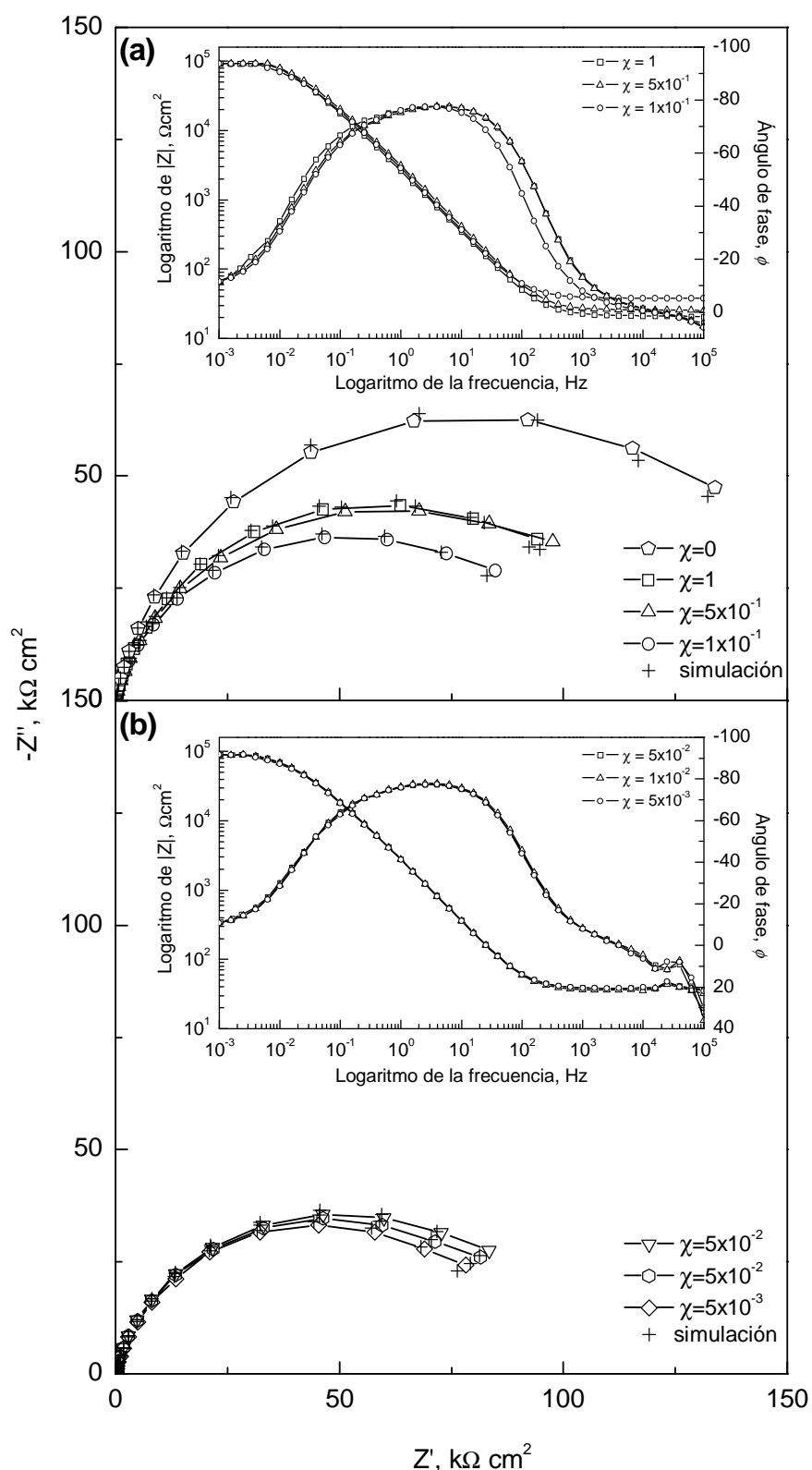


Figura 66. Diagramas de Nyquist y de Bode del acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen [NaNO₂]/[NaCl]: (a) 0,00, 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} y (b) 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} . La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el parámetro χ .

En el EEC propuesto los distintos elementos eléctricos representan los mismos procesos descritos anteriormente. Dicho EEC ofrece unos resultados excelentes en la simulación, así como una interpretación física coherente de los resultados obtenidos. La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando los parámetros incluidos en la Tabla XXV.

Tabla XXV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de los diagramas de impedancia para el acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂. La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el parámetro χ .

χ	R_e (Ωcm^2)	R_l ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p1} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_{tc} ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	Y_{p2} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2
1,00	21,3	14,976	67,55	0,914	0,104	19,95	0,658
5×10^{-1}	25,7	11,401	54,49	0,912	0,114	20,60	0,660
1×10^{-1}	35,7	16,511	63,20	0,927	0,082	24,52	0,654
5×10^{-2}	38,0	15,397	63,63	0,920	0,078	26,04	0,626
1×10^{-2}	38,3	19,881	61,88	0,911	0,088	26,42	0,600
5×10^{-3}	37,9	13,832	62,89	0,918	0,090	27,03	0,601
0	29,3	0,495	700,05	0,934	0,149	62,18	0,902

Como en el caso del acero al carbono y del acero inoxidable AISI 304, se observa que los valores de la resistencia del electrolito, R_e , disminuyen con el incremento en la relación χ . La explicación a este hecho es idéntica a la ya comentada para dichos materiales y responde al aumento de la conductividad en las soluciones al incrementarse en ellas la concentración de especies iónicas disueltas.

Los resultados de la simulación obtenidos para la primera constante de tiempo (R_l , Y_{p1} , α_1), correspondiente a valores elevados de frecuencia, muestran valores de R_l notablemente mayores al observado en ausencia de inhibidor cuando el NaNO₂ está presente en la solución. Al incrementarse la concentración de NaNO₂, R_l aumenta hasta alcanzar un máximo para la relación χ igual a 1,00. De acuerdo a lo expuesto para el acero inoxidable AISI 304 en el apartado anterior, esto podría indicar la menor

presencia de γ -FeOOH en la capa pasiva formada sobre el acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada en presencia de NaNO_2 en favor de una mayor participación otros productos más estables a los fenómenos de oxidación–reducción en tales condiciones.

La Tabla XXV muestra que R_{tc} , el valor de la resistencia en la segunda constante de tiempo, asociada al proceso de transferencia de carga, es menor en presencia que en ausencia de NaNO_2 . Cuando la concentración de inhibidor aumenta, se observa un descenso en R_{tc} hasta alcanzar un valor mínimo de $0,078 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ para una concentración de NaNO_2 que satisface la relación χ igual a 5×10^{-2} . Por encima de dicha relación, el valor de R_{tc} aumenta hasta alcanzar un máximo para la relación χ igual a 5×10^{-1} , descendiendo ligeramente con la mayor adición de NaNO_2 en la solución ensayada.

Con respecto a los parámetros asociados a CPE_2 , se observa que Y_{p2} descende mientras que α_2 aumenta con el incremento en la concentración de NaNO_2 . De acuerdo con lo expuesto anteriormente, estas variaciones indican una mayor homogeneidad en la interfase metal/capa pasiva como resultado de la mayor presencia de NaNO_2 en la solución.

Por lo tanto, del estudio de los valores de R_{tc} y de CPE_2 , puede afirmarse que el NaNO_2 reduce la resistencia a la corrosión del acero inoxidable ACX 060 en el E_{corr} en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%. Sin embargo, cuando el NaNO_2 se encuentra presente en la solución, la resistencia a la corrosión de dicho material se incrementa con la concentración de éste, alcanzándose el máximo de protección cuando la relación χ es igual al 5×10^{-1} .

6.2.4 VARIACIÓN DE R_{tc} FRENTE A LA RELACIÓN $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$

La Figura 67 muestra la variación de la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , para cada material estudiado utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la relación χ igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 67 la R_{tc} correspondiente a cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , a efectos comparativos.

En la Figura 67(a) se observa que, para el acero al carbono, los valores de R_{tc} son notablemente mayores en presencia de NaNO_2 que en ausencia del él, indicando las propiedades inhibidoras frente a la corrosión que el nitrito sódico presenta sobre dicho material en condiciones tan agresivas como son el efecto conjunto de la carbonatación y la presencia de iones cloruro. Con el incremento en la concentración de NaNO_2 , se observa que R_{tc} aumenta ligeramente, mostrando prácticamente un rellano en el intervalo correspondiente a la relación χ entre 0,25 y 0,75. En este intervalo, la resistencia frente a la corrosión, resultado de las propiedades pasivantes de la película de óxidos promovida por el inhibidor, no muestra una gran influencia con la concentración de NaNO_2 presente en la solución. Al incrementarse la concentración de NaNO_2 en la misma, se observa como R_{tc} aumenta hasta alcanzar un valor máximo de $15,52 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ para una relación χ igual a 1,25, indicando que es a ese valor de concentración en el que se forma la capa pasiva más protectora dentro de las concentraciones ensayadas.

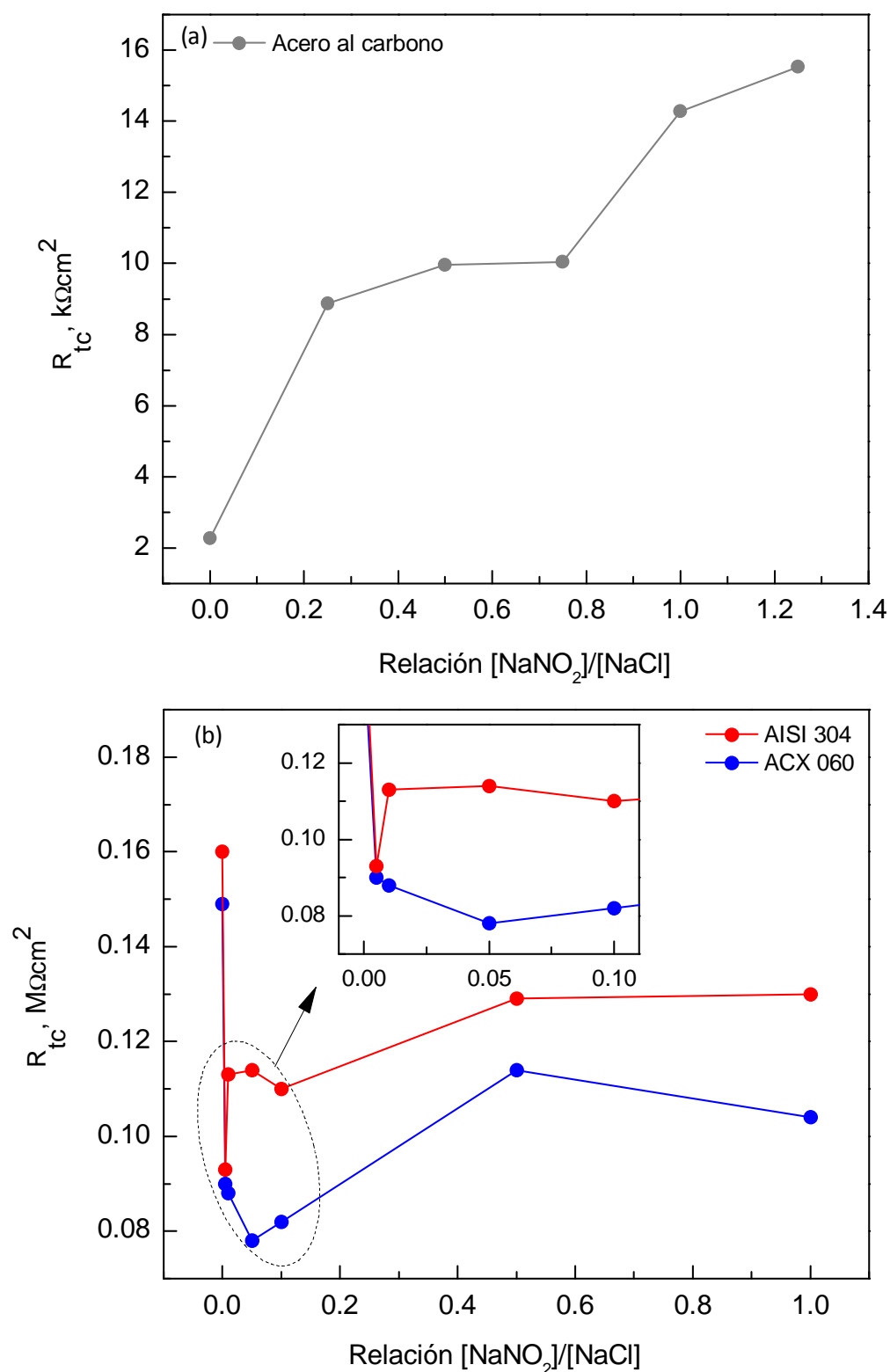


Figura 67. Representación de los valores de la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[NaNO_2]/[NaCl]$ ensayada para cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

La Figura 67(b) muestra que ambos aceros inoxidable ven reducido el valor de R_{tc} cuando el NaNO_2 está presente en la solución. Este hecho indica que la capa pasiva sobre ellos es menos protectora que en ausencia de inhibidor y que, por tanto, el nitrito sódico no solo no es capaz de no aumentar las propiedades protectoras sobre los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en el potencial de corrosión, E_{corr} , sino que su presencia reduce su resistencia a la corrosión, con los efectos dramáticos que ello puede suponer para el material.

Cuando el NaNO_2 está presente en la solución, mientras que el acero inoxidable AISI 304 muestra valores de R_{tc} que aumentan con la concentración de NaNO_2 , indicando la presencia de una película pasiva más protectora, el ACX 060 muestra un descenso de dicho valor hasta alcanzar un mínimo para la relación χ igual a 5×10^{-2} , punto a partir del cual se observa un incremento en R_{tc} hasta alcanzar un máximo para la relación χ igual a 5×10^{-1} .

Se observa que el acero inoxidable AISI 304 presenta valores de R_{tc} superiores al ACX 060 en todo el intervalo de concentración ensayado.

6.2.5 VARIACIÓN DE Y_p e Y_{p2} FRENTE A LA RELACIÓN $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$

La Figura 68 muestra la variación de Y_p e Y_{p2} para el acero al carbono y los aceros inoxidables ACX 060 y AISI 304, respectivamente, frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , para cada material estudiado utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las relaciones χ igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 68 tanto el Y_p para el acero al carbono, como el Y_{p2} para ambos inoxidables, en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , a efectos comparativos.

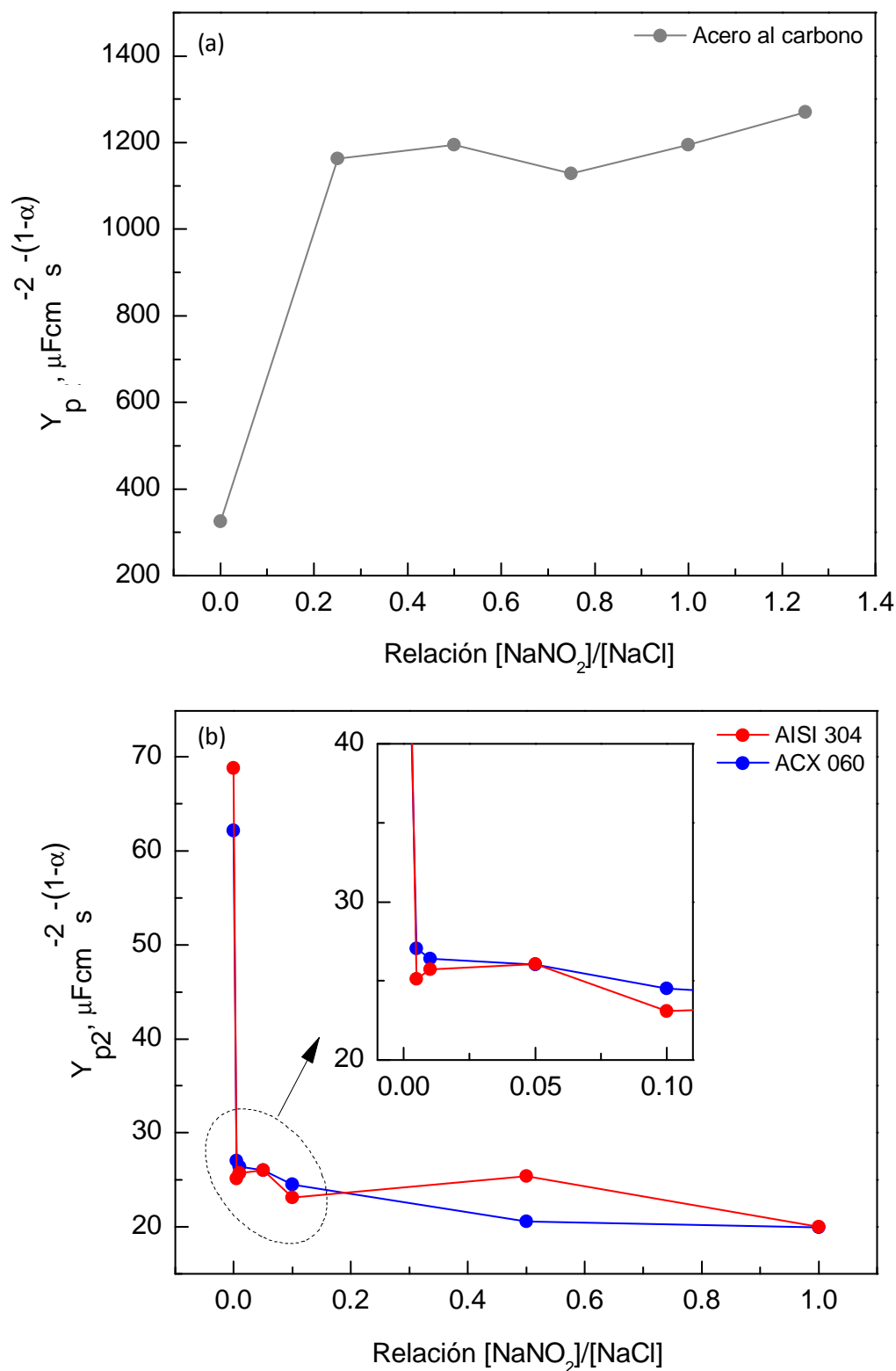


Figura 68. Representación de los valores de Y_p para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ ensayada para cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

La Figura 68(a) muestra que los valores de Y_p para el acero al carbono son mayores en presencia de NaNO_2 que en ausencia del mismo. Este hecho, que de acuerdo con lo expuesto indica una menor homogeneidad de la superficie del electrodo pese a resultar su capacidad protectora más elevada que en ausencia de NaNO_2 , podría deberse a la continua formación de película pasivante promovida por el inhibidor de corrosión que, en condiciones tan agresivas como son el efecto conjunto de la carbonatación y la presencia de iones cloruro, es requerida para mantener la pasividad. No se observa ninguna influencia significativa del parámetro Y_p con la relación χ .

La Figura 68(b), por el contrario, muestra que el valor de Y_{p2} para ambos aceros inoxidable en el potencial de corrosión, E_{corr} , es menor en presencia de NaNO_2 que en ausencia del mismo, indicando una mayor homogeneidad de la superficie cuando la solución contiene dicho inhibidor de corrosión. De acuerdo a lo expuesto hasta el momento, tal incremento en la homogeneidad de la superficie debería ser señal de una mayor protección frente a la corrosión, hecho contrario al observado. Cuando la concentración de NaNO_2 se incrementa en la solución, se observa como la tendencia de ambos aceros inoxidable es la misma, disminuyendo su valor de Y_{p2} hasta alcanzar un mínimo para la relación χ igual a 1,00.

Del estudio de Y_p para el acero al carbono e Y_{p2} para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen diferentes relaciones $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, se observa que resulta complicado dar una explicación de la variación de tal parámetro sin un análisis de los compuestos existentes sobre sus superficies.

6.2.6 CÁLCULO DE LA i_{corr} MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Figura 69 muestra los valores de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , resultantes de aplicar la ecuación de Stern–Geary, Ecuación (30), a los tres aceros estudiados frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la relación χ igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; y

0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} , y 5×10^{-3} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060. Adicionalmente, se ha incluido en la Figura 69 el valor de i_{corr} correspondiente a cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 , a efectos comparativos.

En la Tabla XXVI se muestra el valor de la constante de *Stern–Geary*, B , determinada por las pendientes de las rectas de *Tafel* en la región de comportamiento lineal próxima al potencial de corrosión, E_{corr} . En ella se incluyen, igualmente, los valores de las pendientes de *Tafel* anódica y catódica, β_a y β_c , respectivamente, para cada sistema en particular. En el caso del acero al carbono, se tomó el valor bibliográfico de 52 mV, empleado para sistemas en estado pasivo, de acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas de polarización cíclicas, en las que el acero al carbono muestra pasividad para todas las relaciones $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ ensayadas.

En la Figura 69(a) se observa como en presencia de NaNO_2 el valor de i_{corr} , parámetro directamente proporcional a la velocidad de corrosión, desciende notablemente con respecto al observado en ausencia del mismo, indicando las propiedades inhibidoras frente al fenómeno de corrosión del nitrito sódico sobre el acero al carbono. Este descenso, de prácticamente la mitad desde la menor adición de NaNO_2 ensayada, se explica mediante el efecto protector de la película pasivante formada sobre la superficie del material como resultado de la presencia de dicho inhibidor. Con el incremento en la concentración de NaNO_2 se observa un ligero descenso de i_{corr} que, en el intervalo de relación χ entre 0,25 y 0,75, define un rellano donde una mayor concentración de NaNO_2 en la solución no supone una variación importante de la densidad de corriente de corrosión. Cuando la concentración de NaNO_2 aumenta por encima de dicho intervalo, alcanzándose la relación χ igual a 1,00 se observa un claro descenso de i_{corr} . El valor mínimo en la densidad de corriente de corrosión se obtiene para la máxima concentración de NaNO_2 ensayada, que cumple la relación χ igual a 1,25.

Tabla XXVI. Valores de β_a , β_c y de la constante B para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 . La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

χ	AISI 304			ACX 060		
	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)
1,00	241,08	285,57	56,77	254,55	234,23	53,02
5×10^{-1}	241,17	298,40	57,90	255,36	246,67	54,50
1×10^{-1}	246,62	281,56	57,09	246,69	238,15	52,61
5×10^{-2}	242,66	257,26	54,21	243,40	243,25	53,04
1×10^{-2}	235,82	250,17	52,72	237,32	253,71	53,244
5×10^{-3}	247,34	245,10	53,45	259,27	259,62	52,94
0	292,16	182,77	48,82	316,13	194,67	52,31

La Figura 69(b) muestra que los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 presentan valores de i_{corr} superiores en presencia de NaNO_2 , lo que indica que su resistencia a la corrosión es menor cuando la solución contiene nitrito sódico y que, por tanto, el NaNO_2 no solo no es capaz de aumentar las propiedades protectoras sobre los aceros inoxidable estudiados en las condiciones de ensayo, sino que su presencia es perjudicial para la pasividad de los mismos en el potencial de corrosión, E_{corr} .

Tanto el acero inoxidable AISI 304 como el ACX 060 muestran un notable incremento de la i_{corr} para la mínima concentración de NaNO_2 ensayada. Con el aumento en dicha concentración, ambos materiales muestran comportamientos diferentes. Mientras que el AISI 304 presenta un descenso en su i_{corr} para concentraciones de NaNO_2 que cumple el intervalo de relación χ entre 1×10^{-2} — 5×10^{-2} , el ACX 060 muestra un aumento de i_{corr} en dicho intervalo, alcanzando un máximo cuando la relación χ es igual a 5×10^{-2} . Por encima de dicho valor de concentración de NaNO_2 , ambos muestran un descenso en su i_{corr} , alcanzándose los valores mínimos cuando las relaciones χ son iguales a 1 y 5×10^{-1} para el AISI 304 y el ACX 060, respectivamente.

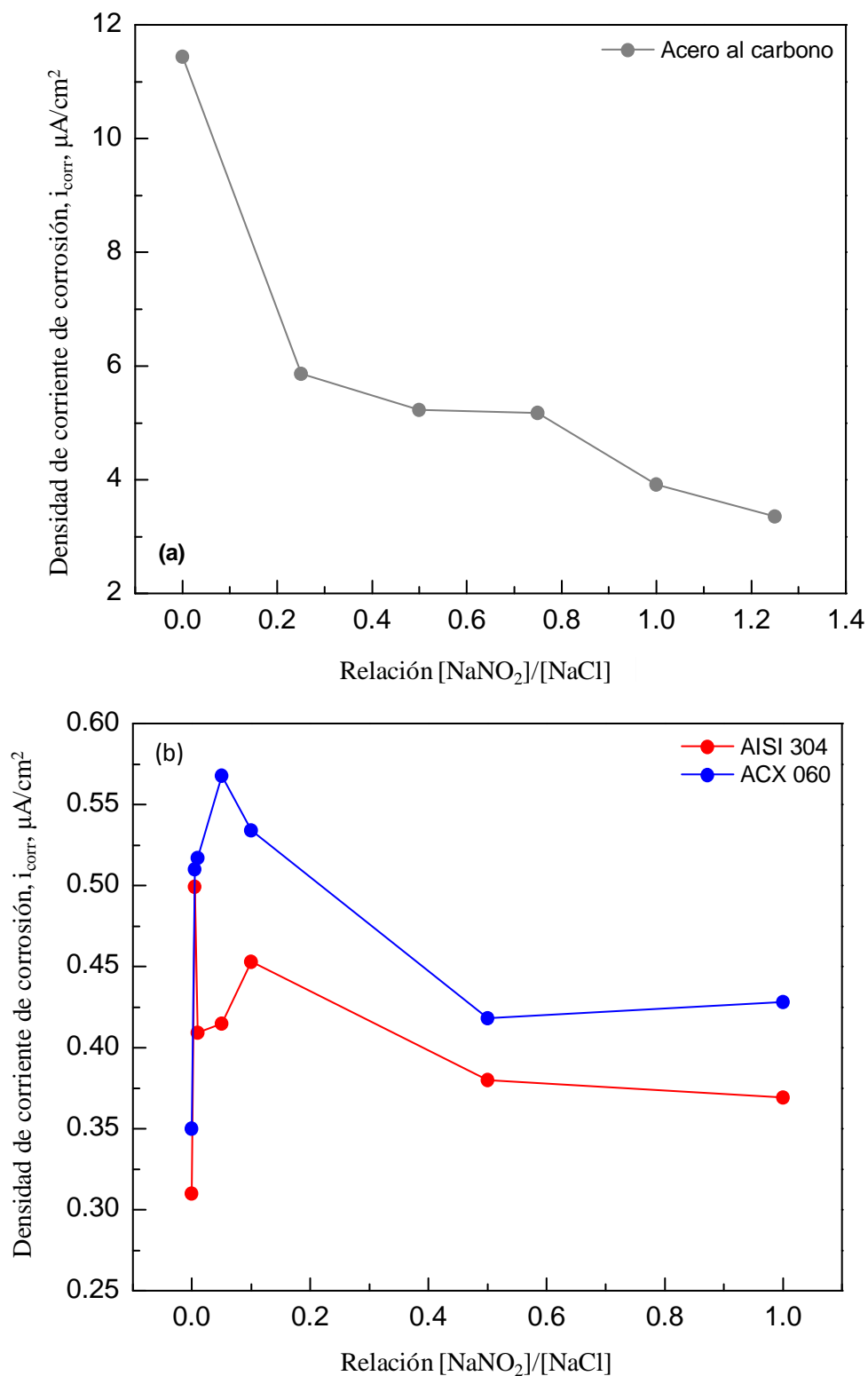


Figura 69. Representación de los valores de i_{corr} para (a) el acero al carbono y (b) los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[NaNO_2]/[NaCl]$ ensayada en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0%.

Durante todo el intervalo de concentración de NaNO_2 ensayado, el ACX 060 muestra una i_{corr} superior al AISI 304, a excepción de la correspondiente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ iguales a 5×10^{-1} , para la que el AISI 304 presenta una velocidad de corrosión ligeramente superior.

Si se observa la Figura 67, el comportamiento de la resistencia de transferencia de carga para ambos aceros inoxidable, R_{tc} , es inverso al mostrado por la Figura 69(b), tal y como se espera de la relación de *Stern–Geary*, Ecuación (30). Esto confirma la atribución del proceso corrosivo de transferencia de carga a la constante de tiempo definida a valores bajos de frecuencia.

6.3 COMPARATIVA ENTRE LA i_{corr} OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS Y DE ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Las Figuras 70 y 71 muestran el valor de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono y los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060, respectivamente, frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , utilizando como electrolito una solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la relación χ igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} , y 5×10^{-3} para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060, obtenido mediante técnicas potenciodinámicas y espectroscopía de impedancia electroquímica. Adicionalmente, se ha incluido en las Figuras 70 y 71 el valor de i_{corr} correspondiente a cada material en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% en ausencia de NaNO_2 obtenido mediante ambas técnicas, a efectos comparativos.

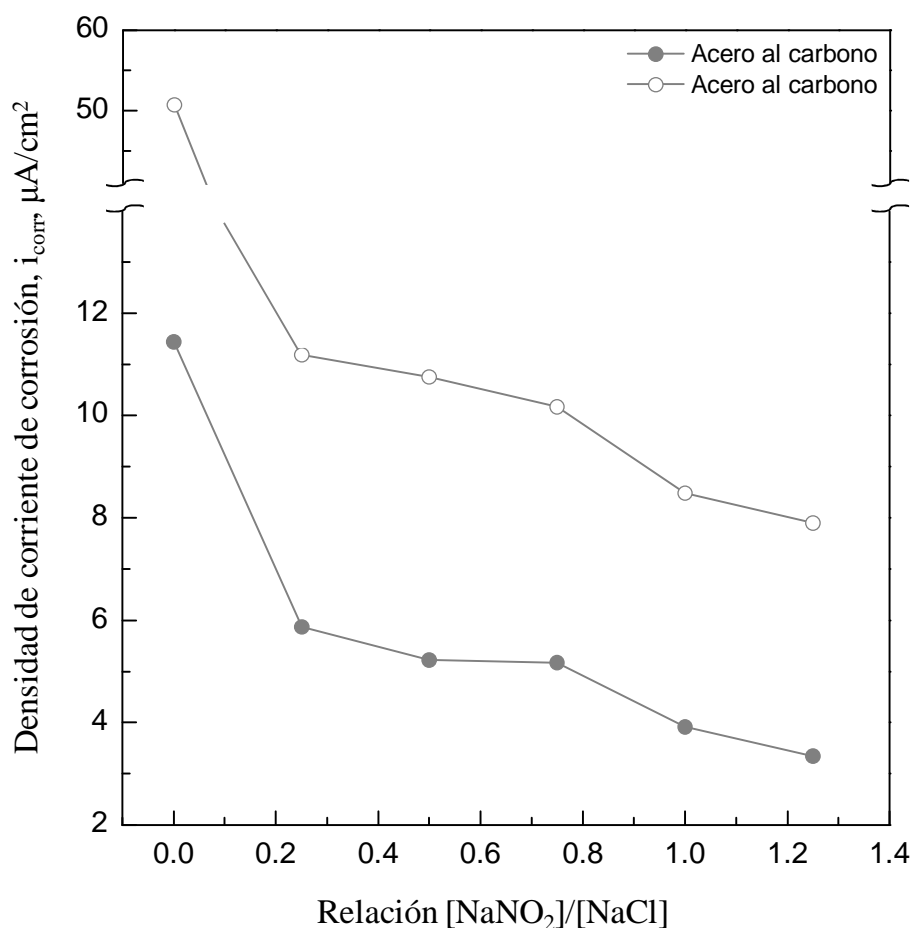


Figura 70. Representación de los valores de i_{corr} para el acero al carbono frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ ensayada en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas (símbolos vacíos) y espectroscopía de impedancia electroquímica (símbolos llenos).

La Figura 70 muestra que las densidades de corriente de corrosión, i_{corr} , obtenidas mediante técnicas potenciodinámicas y de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, presentan idéntica tendencia en presencia de NaNO_2 . No obstante, la i_{corr} obtenida mediante el método de intersección es superior en aproximadamente cinco unidades a la obtenida mediante EIS. La dificultad existente a la hora de alcanzar un estado estacionario en cada punto al realizar un estudio potenciodinámico podría ser la responsable de esta pequeña diferencia. No obstante, mediante ambos métodos se observa un descenso de i_{corr} en presencia de NaNO_2 que es más acusado con el incremento de la concentración del mismo en la solución, confirmando las propiedades inhibitoras frente a la corrosión del nitrito sódico sobre el acero al carbono en un ambiente muy agresivo que combina el efecto del fenómeno de carbonatación y la presencia de agentes despasivantes como los iones cloruro.

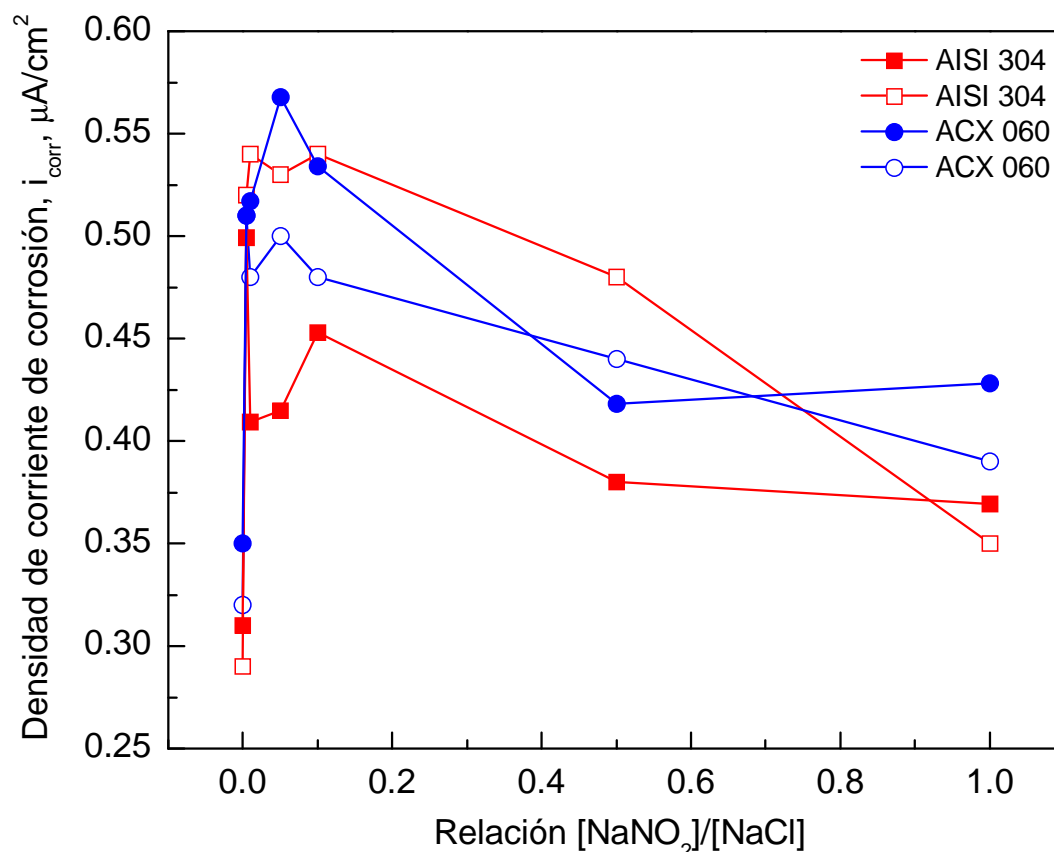


Figura 71. Representación de los valores de i_{corr} para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 frente a la relación $[NaNO_2]/[NaCl]$ ensayada en solución saturada de $Ca(OH)_2$ sometida a carbonatación con una concentración de NaCl igual a 3,0% obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas (símbolos vacíos) y espectroscopía de impedancia electroquímica (símbolos llenos).

La Figura 71 muestra la buena concordancia existente entre los valores de i_{corr} obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas y EIS para ambos aceros inoxidable. Los materiales presentan una tendencia muy similar mediante ambas técnicas. Las diferencias más significativas se presentan en el AISI 304 cuando la concentración de $NaNO_2$ cumple la relación χ igual a 1×10^{-2} , donde mediante el método de intersección se observa un aumento de i_{corr} mientras que mediante EIS se observa un descenso de dicho valor. En el caso del ACX 060, cuando la concentración de $NaNO_2$ cumple la relación χ igual a 1,00, mientras que mediante el método de intersección se observa un descenso de i_{corr} , mediante EIS se observa el aumento de dicho valor. No obstante, mediante ambos métodos se observa que en presencia de $NaNO_2$, los valores de i_{corr} obtenidos para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en el potencial de corrosión,

E_{corr} , son mayores que los observados en presencia dicho compuesto. Esto indica que el nitrito sódico no solo no presenta propiedades inhibidoras frente a la corrosión sobre ambos materiales a tales valores de potencial en un ambiente agresivo, que combina el efecto del fenómeno de carbonatación y la presencia de agentes despasivantes como los iones cloruro, sino que resulta perjudicial para su durabilidad en tales condiciones.

6.4 DETERMINACIÓN DEL UMBRAL DE INHIBICIÓN Y EFICIENCIA INHIBIDORA

Las Figuras 72 y 73 muestran la variación del potencial de corrosión, E_{corr} , resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , y densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen las siguientes relaciones $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , iguales a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 y 0. Mediante las mismas se trata de determinar el umbral de inhibición. Es decir, la concentración de NaNO_2 , expresada en términos de la relación χ , necesaria para garantizar la conservación del estado en la solución ensayada.

La Figura 72 muestra que la mera presencia de NaNO_2 en solución es capaz de promover el estado pasivo sobre el acero al carbono. Sin embargo, no da información de la evolución de dicho estado pasivo con la concentración de NaNO_2 . No obstante, si se observa la Figura 73, las variaciones tanto de R_{tc} como de i_{corr} , obtenida tanto por medios potenciodinámicos como por EIS, demuestran que, por distintos procedimientos, se llega a determinar el mismo umbral de inhibición, en torno al valor de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ igual a 1,00.

La ventaja de determinar el umbral de inhibición a partir tanto de R_p como de i_{corr} , ofrece la ventaja de matizar la transición del estado pasivo al estado activo de forma cuantitativa.

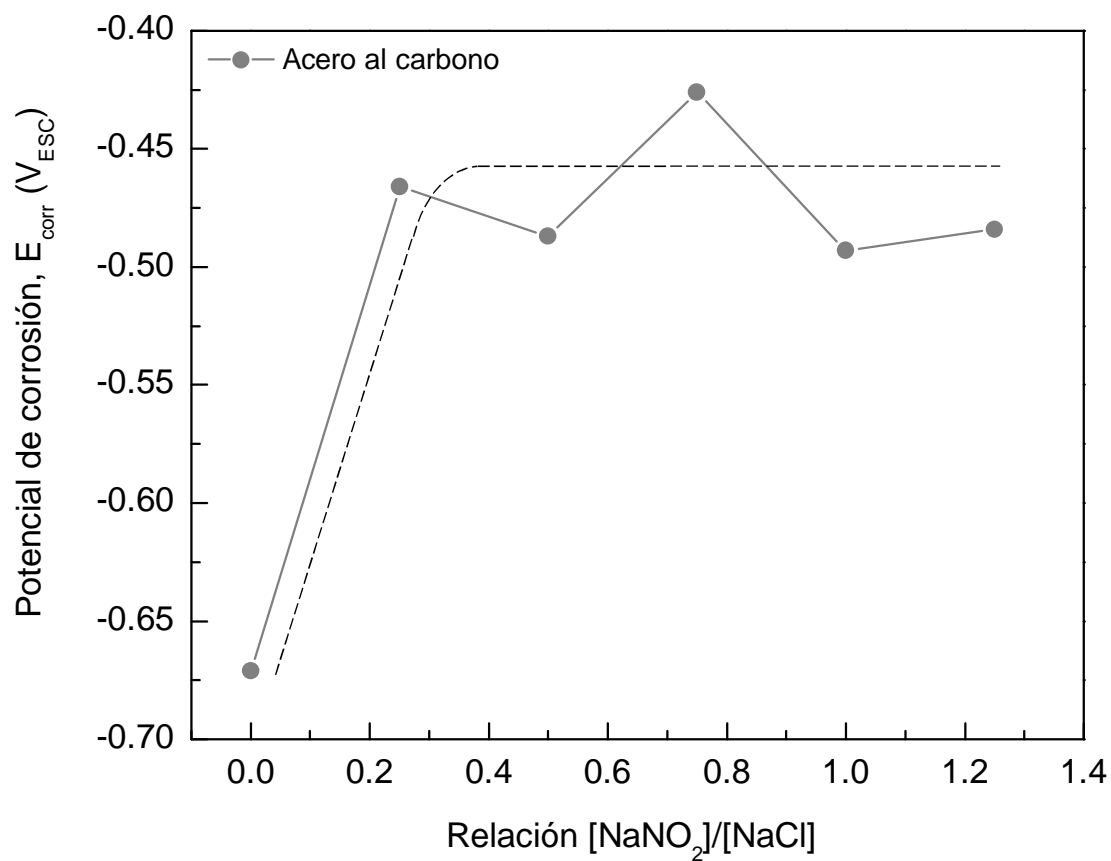


Figura 72. Determinación mediante el E_{corr} del umbral de $NaNO_2$ necesario para mantener la pasividad del acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de $NaCl$ igual a 3,0% y con distintas concentraciones de $NaNO_2$ que cumplen las siguientes relaciones $[NaNO_2]/[NaCl]$: 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 y 0.

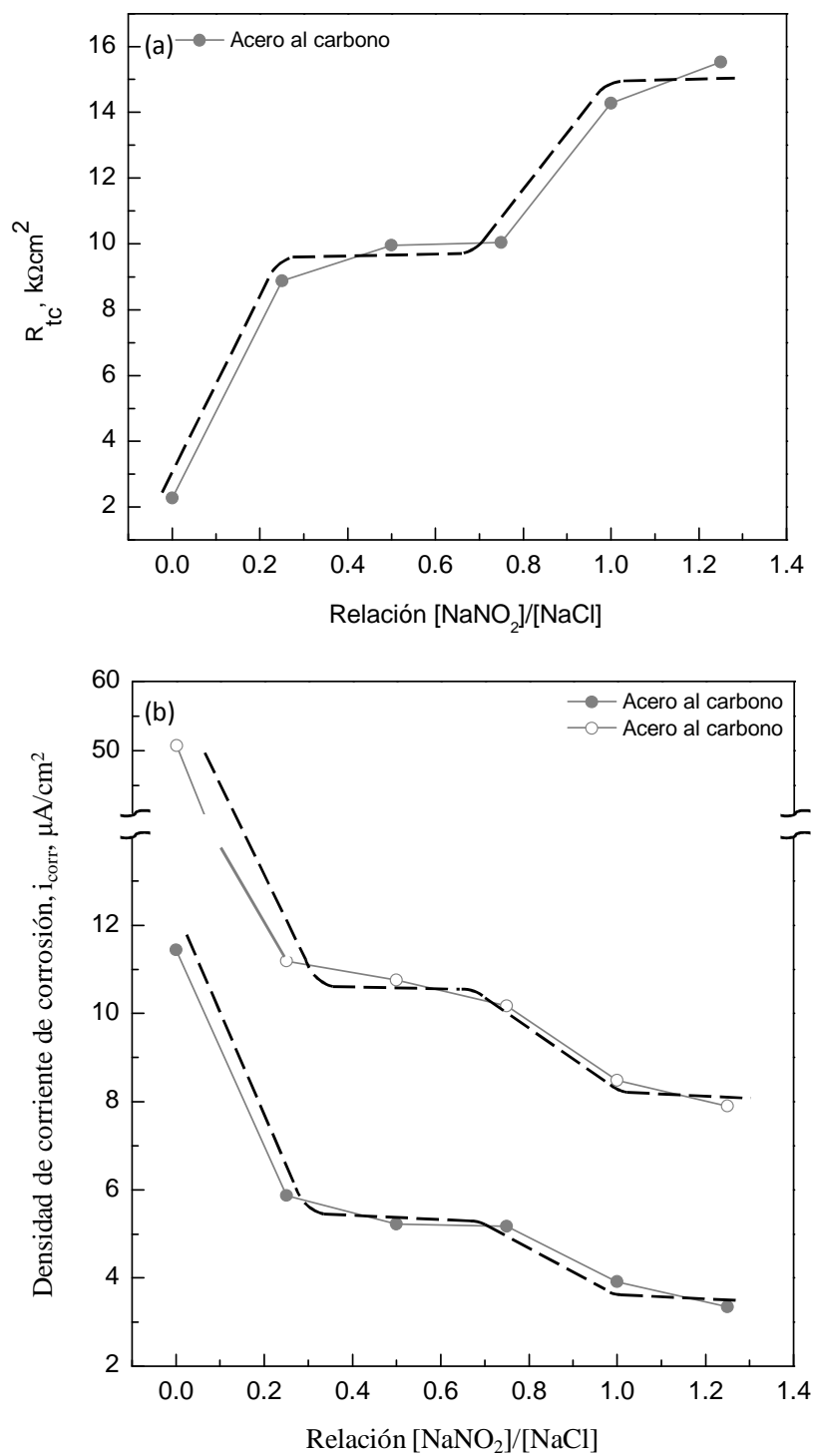


Figura 73. Determinación del umbral de NaNO_2 necesario para mantener la pasividad del acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y distintas concentraciones de NaNO_2 mediante la determinación de (a) R_{tc} y (b) i_{corr} , donde se utilizaron los valores obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas (símbolos vacíos) y EIS (símbolos llenos).

Las Figuras 74 muestra la variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , así como la variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 y 0. Mediante las mismas se trata de determinar, el umbral de inhibición. Es decir, la concentración de NaNO_2 , expresada en términos de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, necesaria para garantizar la conservación del estado pasivo en la solución ensayada.

Se observa que el NaNO_2 es capaz de promover un incremento del E_{crit} , lo que queda reflejado en el tamaño del rellano de pasividad definido por el material en la solución de ensayo en función de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$. Mediante estos parámetros es posible demostrar que el umbral de inhibidor se encuentra en torno al valor de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ igual a 1,00, lo que resulta consistente con lo observado en la Figura 73.

De acuerdo a lo observado en las Figuras 60(b), 67(b) y 71, el NaNO_2 , no solo no es capaz de promover un incremento en la pasividad en el E_{corr} de los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en las condiciones ensayadas, sino que resulta perjudicial para su protección frente a la corrosión en tales condiciones. No obstante, es posible evaluar el efecto que el NaNO_2 provoca sobre ambos materiales cuando está presente en la solución.

Las Figuras 75 y 76 muestran la variación de R_{tc} e i_{corr} frente a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , igual a 1,00, 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} . Mediante las mismas se trata de determinar, el umbral de inhibición.

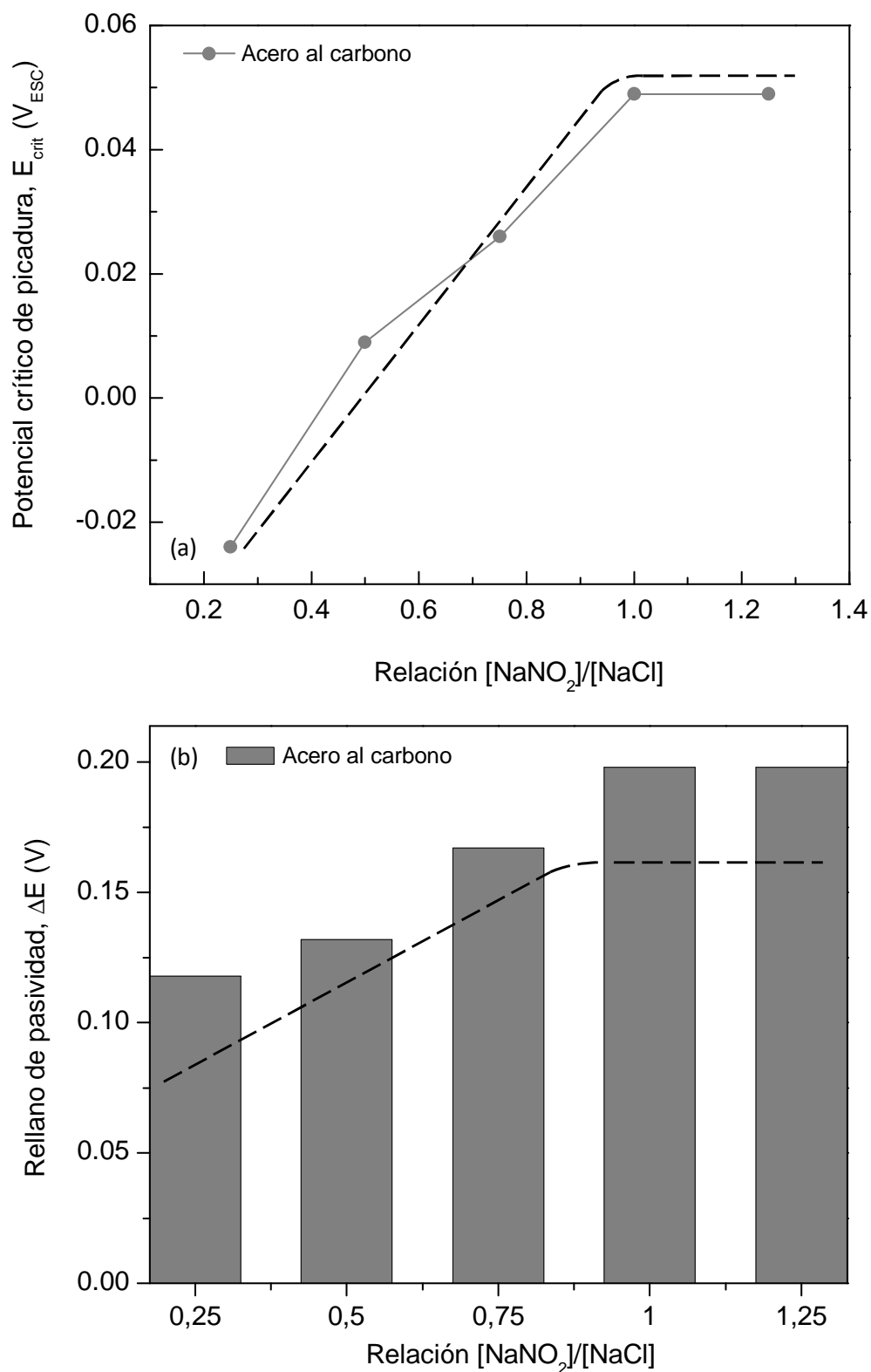


Figura 74. Determinación del umbral de NaNO_2 necesario para mantener la pasividad del acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y distintas concentraciones de NaNO_2 , mediante la determinación de (a) E_{crit} y (b) ΔE_{rell} .

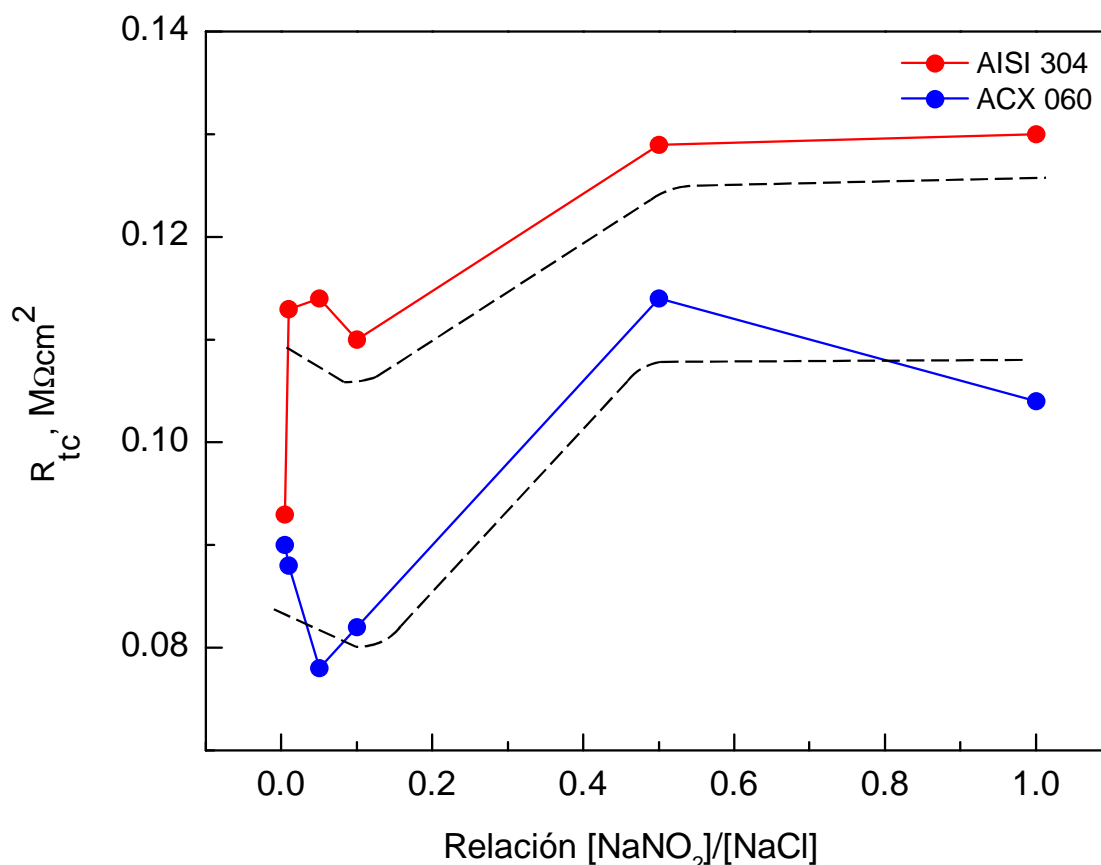


Figura 75. Determinación del umbral de NaNO_2 necesario para mantener la pasividad del acero al carbono en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sometida a carbonatación, con una concentración de NaCl igual a 3,0% y distintas concentraciones de NaNO_2 , mediante la determinación de R_{tc} .

Mientras que la Figura 60(b) no permite encontrar claramente ningún umbral de inhibición, las Figuras 75 y 76 demuestran que, por distintos procedimientos, se llega a determinar el mismo umbral de inhibición, en torno al valor de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ igual a 0,50.

A la hora de determinar el umbral de inhibición a partir de i_{corr} , se utilizaron los valores obtenidos mediante EIS ya que, como se observa en la Figura 76(a), mediante los valores obtenidos mediante el método de intersección resulta imposible tal determinación al no presentar ninguno de los materiales una región en la que un incremento de la concentración de NaNO_2 no conlleve una gran variación de i_{corr} para relaciones $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ superiores a 0,50.

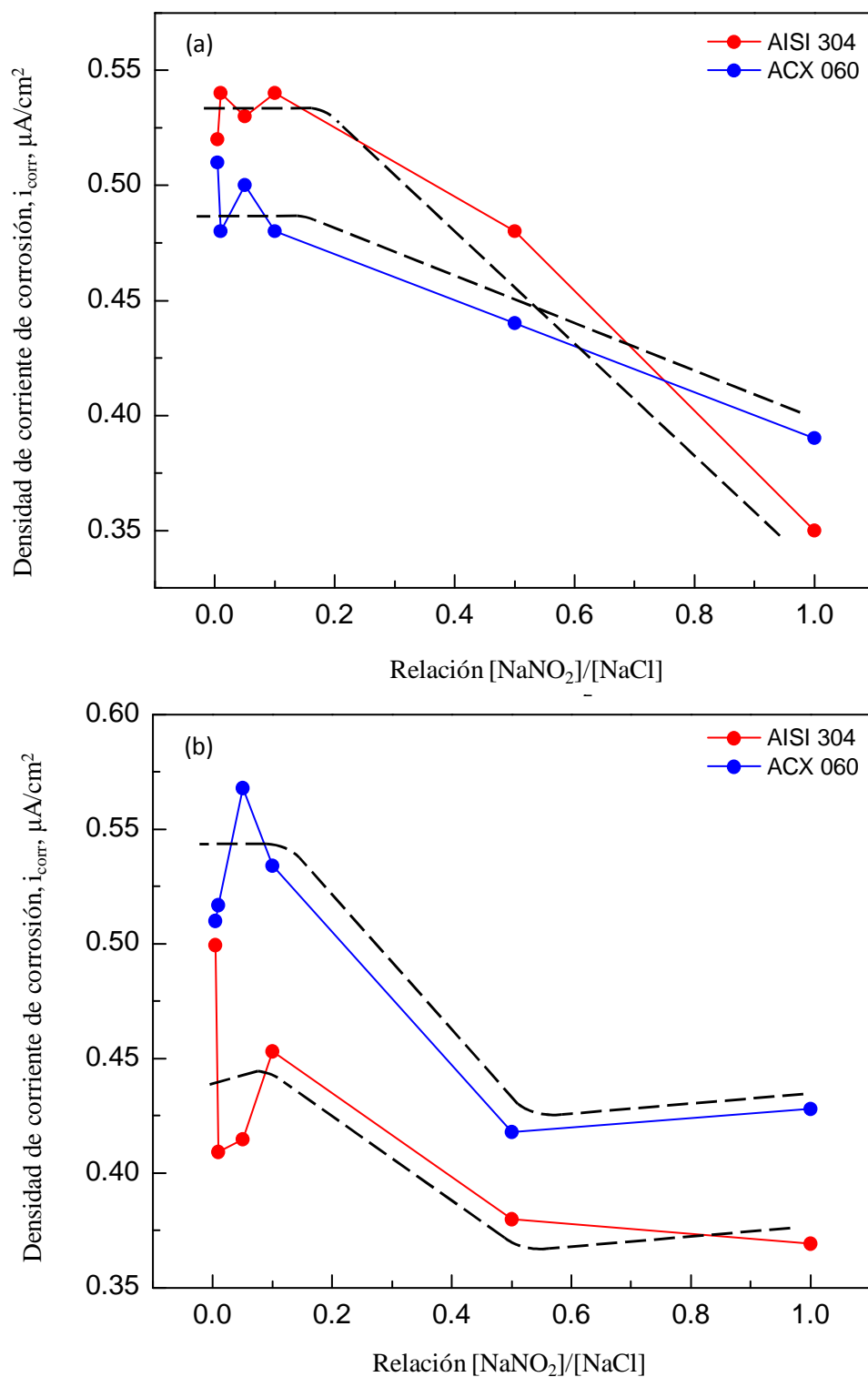


Figura 76. Determinación del umbral de NaNO_2 necesario para mantener la pasividad de los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y distintas concentraciones de NaNO_2 , mediante la determinación de i_{corr} , donde se utilizaron los valores obtenidos mediante (a) técnicas potenciodinámicas y (b) EIS.

Por otro lado, al estudiar la variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , así como de la variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , para ambos aceros inoxidable, se observa que el NaNO_2 aumenta la resistencia a la corrosión localizada en las condiciones de ensayo, esto es, que es capaz de promover un incremento en la pasividad de ambos materiales cuando el sistema sufre la imposición de un sobrepotencial elevado.

Las Figura 77 muestra la variación del potencial crítico de picadura, E_{crit} , así como la variación del rellano de pasividad, ΔE_{rell} , frente a la relación χ para los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la siguiente relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , igual a 1,00; 5×10^{-1} ; 1×10^{-1} ; 5×10^{-2} ; 1×10^{-2} ; y 5×10^{-3} .

Al igual que para el acero al carbono, se observa que el estudio de los valores de E_{crit} , y de ΔE_{rell} ofrecen la posibilidad de determinar el umbral de inhibición. Se observa que el NaNO_2 es capaz de promover un incremento del E_{crit} , lo que queda reflejado en el tamaño del rellano de pasividad definido por el material en la solución de ensayo en función de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$. Mediante estos parámetros es posible demostrar que el umbral de inhibición se encuentra en torno al valor de la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ igual a 0,50, lo que resulta consistente con lo observado en la Figuras 75 y 76.

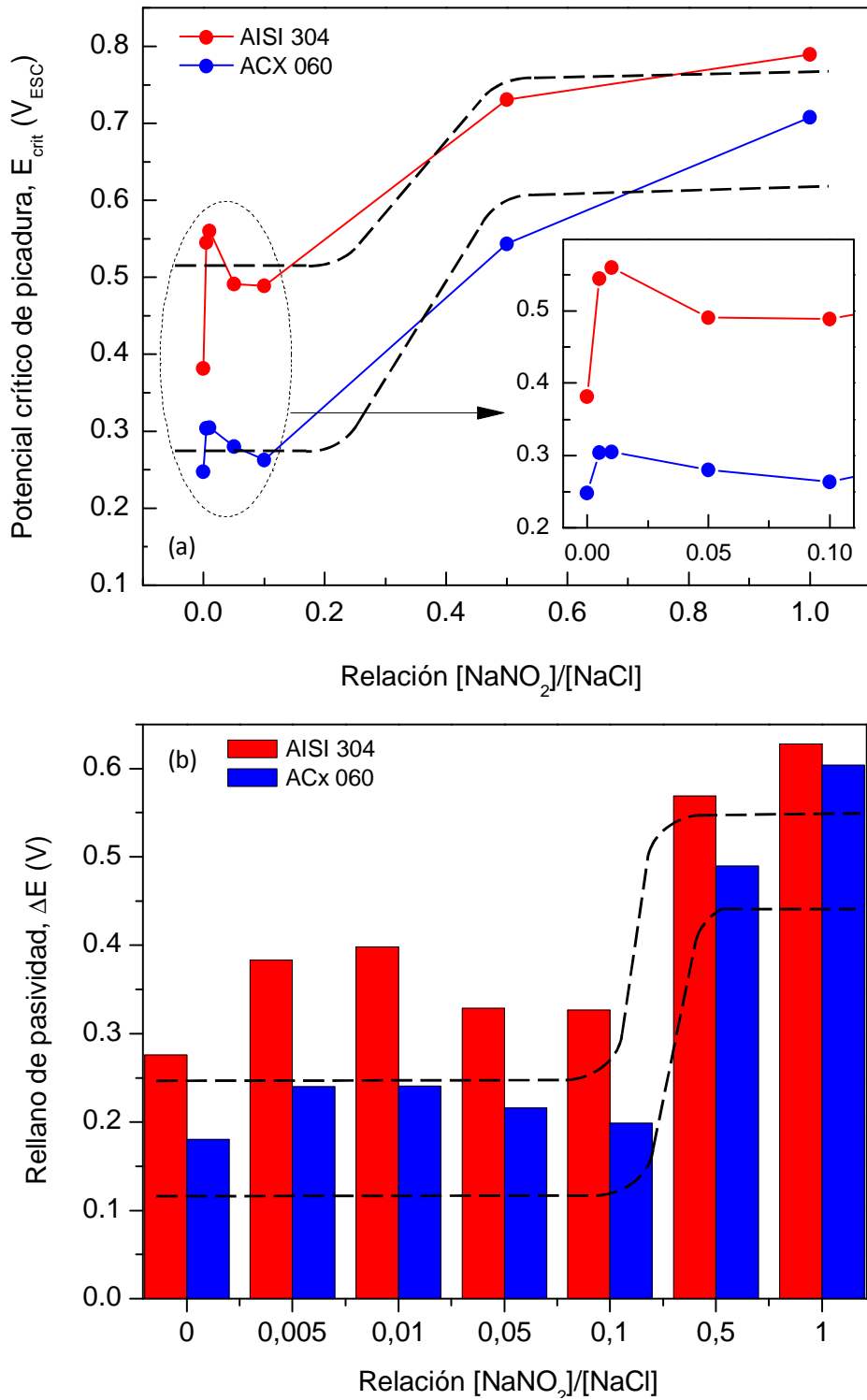


Figura 77. Determinación del umbral de $NaNO_2$ necesario para mantener la pasividad del acero al carbono en solución saturada carbonatada con una concentración de $NaCl$ igual a 3,0% y distintas concentraciones de $NaNO_2$, mediante la determinación de (a) E_{crit} y (b) ΔE_{rell} .

Adicionalmente, se determinó la eficiencia inhibidora, EI%, expresada en tanto por ciento, para lo que se utilizó la siguiente expresión [27]:

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (39)$$

donde EI% es el porcentaje de protección, mientras que i_{corr}^0 y i_{corr}^i son las densidades de corriente de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente.

Las Tablas XXVII y XXVIII muestran el porcentaje de eficiencia del NaNO_2 como inhibidor de corrosión del acero al carbono y de los aceros inoxidable AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 que cumplen la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; y 0,25 para el acero al carbono y 1,00; 5×10^{-1} ; 1×10^{-1} ; 5×10^{-2} ; 1×10^{-2} ; y 5×10^{-3} para ambos aceros inoxidables.

Se observa como con el acero al carbono aumenta la eficiencia a medida que incrementa la concentración de NaNO_2 , mientras que los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 presentan valores de EI% negativos, indicando el efecto perjudicial que el nitrito sódico tiene sobre la protección frente a la corrosión de ambos materiales. Igualmente, se muestra el valor de EI% con respecto a la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ , que presenta mayor i_{corr} para cada acero inoxidable. Como se observa en la Tabla XXVIII, ambos aceros inoxidables presentan un umbral aproximado para la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ igual a 5×10^{-1} , confirmando lo observado anteriormente.

Tabla XXXV. Valores de la eficiencia inhibidora, EI%, para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 . La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el término χ .

χ	1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
EI %	70,71	65,74	54,76	54,34	48,74

Tabla XXXVI. Valores de la eficiencia inhibidora, EI%, para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂. La relación [NaNO₂]/[NaCl] está representada por el término χ .

χ	AISI 304		ACX 060	
	EI% ^a	EI% ^b	EI% ^a	EI% ^b
1,00	-19,11	26,07	-22,29	24,63
5×10^{-1}	-22,58	23,91	-19,42	26,40
1×10^{-1}	-46,15	9,29	-52,59	5,96
5×10^{-2}	-33,81	16,95	-62,25	0
1×10^{-2}	-32,05	18,04	-47,73	8,95
5×10^{-3}	-61,11	0	-45,70	10,21

^a Con respecto a la solución en ausencia de inhibidor.

^b Con respecto a la i_{corr} mayor de los sistemas en presencia de NaNO₂.

6.5 EVALUACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA POR LAS TRANSFORMADAS DE KRAMES-KRONIG (KK)

Se utilizaron las relaciones de *Kramers-Kronig* (K-K) para determinar la consistencia de los resultados experimentales obtenidos. Las Figuras A:19–A:27, incluidas en el Anexo, muestran la comparación entre los datos experimentales y los obtenidos mediante las relaciones de K-K para el acero al carbono y los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO₂ que cumplen la relación [NaNO₂]/[NaCl], χ , igual a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50 y 0,25 para el acero al carbono, y 1,00 5×10^{-1} , 1×10^{-1} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2} y 5×10^{-3} para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060.

Se observa que la consistencia de los datos experimentales es buena para todo el intervalo de frecuencias, existiendo una pequeña dispersión a bajas frecuencias probablemente debida a inestabilidades en los procesos de relajación del sistema

metal/electrólito a valores bajos de frecuencia (inferiores a 1×10^{-2} Hz) o al ruido producido durante la realización de la medida.

Adicionalmente, los resultados de impedancia se analizaron utilizando la Ecuación (37) para expresar la dispersión entre los datos experimentales y los datos transformados. Las Tablas XXIX y XXX incluyen los valores del error medio, ΔZ , expresado en tanto por ciento, obtenidos al aplicar la Ecuación (37) a los resultados de impedancia obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante las transformadas de K-K para cada uno de los materiales en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 .

Tabla XXIX. Valores de ΔZ para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 . La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

$\Delta Z, \%$	χ				
	1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
Imag→Real	0,66	0,70	0,76	0,96	1,43
Real→Imag	1,87	2,12	2,02	2,50	2,71

Tabla X. Valores de ΔZ para los aceros inoxidables AISI 304 y ACX 060 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y con distintas concentraciones de NaNO_2 . La relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ está representada por el parámetro χ .

χ	$\Delta Z, \%$			
	AISI 304		ACX 060	
	Imag→Real	Real→Imag	Imag→Real	Real→Imag
1,00	0,93	2,00	0,91	1,80
5×10^{-1}	0,80	2,01	1,15	2,39
1×10^{-1}	0,74	2,11	1,22	2,24
5×10^{-2}	0,85	2,32	1,22	2,97
1×10^{-2}	0,70	1,90	1,02	2,30
5×10^{-3}	0,77	2,39	1,15	2,24

Se observa que los valores de los errores medios calculados mediante la aplicación de la Ecuación (31) no superan en ningún caso el 3,0%, tanto para la transformación de la parte imaginaria a la parte real como de la parte real a la parte imaginaria, satisfaciendo así las transformadas de *Kramers-Kronig* [119]. Esto confirma la consistencia, y por tanto la validez, de los datos experimentales obtenidos mediante EIS.

**7 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS
SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE
INVESTIGACIÓN**

**7 CONCLUSIONS AND FUTURE
RESEARCH LINES
SUGGESTIONS**

7 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

7.1 CONCLUSIONES

Se ha estudiado la resistencia frente a la corrosión localizada por picadura de un nuevo acero inoxidable austenítico con bajo contenido en níquel, ACX 060, en solución saturada de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , con diferentes concentraciones de cloruro de sodio, NaCl ; en solución saturada de Ca(OH)_2 sometida a un proceso de carbonatación (solución carbonatada) con diferentes concentraciones de NaCl ; y en solución saturada de Ca(OH)_2 sometida a un proceso de carbonatación con una concentración de NaCl igual al 3,0% y con diferentes concentraciones de nitrito sódico, NaNO_2 , variando así la relación $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$, χ . Todas las soluciones se utilizaron a temperatura ambiente. El estudio se ha realizado mediante ensayos electroquímicos acelerados de laboratorio como las curvas de polarización cíclica y la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS. Estos mismos estudios fueron igualmente realizados para el acero inoxidable austenítico AISI 304 y para el acero al carbono con fines comparativos. De estos estudios se extrajeron las siguientes conclusiones:

(1) Las curvas de polarización cíclica muestran evidencia experimental tanto de la relación entre la concentración de NaCl en la solución de ensayo, como del efecto de la carbonatación y el efecto del NaNO_2 como inhibidor de corrosión, con el fenómeno de corrosión, mediante los parámetros definidos como potencial de corrosión, E_{corr} , potencial crítico de picadura, E_{crit} , y rellano de pasividad, ΔE_{rell} .

(1.a) En solución saturada de Ca(OH)_2 con diferentes concentraciones de NaCl , se observa que el acero inoxidable ACX 060 muestra un aumento en su resistencia frente a la corrosión en el E_{corr} presentando valores más nobles con el incremento en la concentración de NaCl en la solución. En lo referente al E_{crit} no se observa variación significativa en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado, a excepción de la correspondiente al 5,0% en la que se presenta una disminución del E_{crit} de aproximadamente 50 mV. Como consecuencia, se aprecia cierta estabilidad en el ΔE_{rell}

correspondiente al acero inoxidable ACX 060 en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado, excepto para concentraciones de NaCl igual a 3,0% y 5,0%, para las que se observa un ligero descenso. Con respecto al fenómeno de histéresis, el ACX 060 define ciclos extremadamente pequeños para concentraciones de NaCl inferiores al 3,0%. Por encima de dicho valor de concentración de NaCl se define un ciclo amplio que sugiere la presencia de micropicaduras. Las picaduras observadas al finalizar el ensayo para el ACX 060 ensayado en soluciones con concentraciones superiores al 2,0% confirman tal comportamiento. El acero inoxidable AISI 304 muestra un comportamiento muy similar al ACX 060. No obstante, el acero al carbono muestra la influencia más acusada de los tres materiales a la presencia de iones cloruro en el medio, descendiendo notablemente su E_{corr} para concentraciones de NaCl superiores al 0,4% y no definiendo E_{crit} ninguno para concentraciones de NaCl superiores al 1,0%. El fenómeno de histéresis muestra la imposibilidad de repasivación cuando la solución contiene NaCl.

(1.b) En solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl, se observa que el acero inoxidable ACX 060 muestra un aumento en su resistencia a la corrosión en el E_{corr} con respecto a la máxima concentración de NaCl ensayada en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin carbonatar (6 mV de diferencia). Con el incremento en la concentración de NaCl en la solución carbonatada presenta valores ligeramente más nobles de E_{corr} . En lo referente al E_{crit} , se observa un descenso significativo con el incremento de concentración de NaCl, alcanzando un valor mínimo a 245 mV_{ESC}. Como consecuencia, se aprecia un descenso del ΔE_{rell} debido al fenómeno conjunto de la carbonatación y la presencia de iones cloruro en el medio. Respecto al fenómeno de histéresis, el ACX 060 muestra bucles bien definidos, dando lugar a un potencial de protección, E_{prot} , en todas las soluciones en las que fue ensayado. El acero inoxidable AISI 304 muestra un comportamiento similar al ACX 060, con la diferencia de que define un E_{crit} superior en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. Por otro lado, el acero al carbono muestra, nuevamente, la mayor susceptibilidad tanto al fenómeno de carbonatación como al efecto conjunto de éste y la presencia de iones cloruro. El E_{corr} mostrado en solución carbonatada es 83 mV menor que el mostrado en solución sin carbonatar, ambas en ausencia de NaCl. Cuando el NaCl está presente en la solución, el E_{corr} definido en solución carbonatada con la mínima adición de NaCl es

inferior al definido en solución sin carbonatar al 5,0% NaCl. No muestra pasividad ni define E_{crit} en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado.

(1.c) En solución carbonatada con una concentración de NaCl igual al 3,0% y con diferentes concentraciones de nitrito sódico, NaNO_2 , se observa que el acero inoxidable ACX 060 muestra valores menos nobles de E_{corr} cuando el NaNO_2 está presente en la solución con respecto a los observados en ausencia del mismo. Esto indica la ineficacia del NaNO_2 como inhibidor de corrosión en el E_{corr} para este material. No obstante, se observa un incremento en el E_{crit} desde la mínima adición de NaNO_2 ($\chi = 5 \times 10^{-3}$), alcanzándose la máxima protección frente al fenómeno de corrosión por picadura para la máxima concentración de NaNO_2 ensayada ($\chi = 1,00$). Esto supone un aumento en el ΔE_{rell} con el incremento de NaNO_2 en la solución. Como consecuencia al fenómeno de histéresis, el ACX 060 muestra bucles bien definidos, dando lugar a un E_{prot} en todas las soluciones en las que fue ensayado. Al igual que fue observado en solución carbonatada contaminada con NaCl, el acero inoxidable AISI 304 muestra un comportamiento similar al ACX 060, con la diferencia de que define un E_{crit} superior en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. El acero al carbono muestra un incremento tanto del E_{corr} como del E_{crit} con la mínima adición de NaNO_2 ensayada ($\chi = 0,25$).

(2) Los diagramas de Nyquist muestran, al igual que las curvas de polarización cíclica, evidencia experimental tanto de la relación entre la concentración de NaCl en la solución de ensayo, como del efecto de la carbonatación y el efecto del NaNO_2 como inhibidor de la corrosión, con el fenómeno de corrosión, mediante los parámetros definidos como resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , como de los parámetros del CPE: Y_p y α .

(2.a) En solución saturada de Ca(OH)_2 con diferentes concentraciones de NaCl, se observa que el acero inoxidable ACX 060 muestra un descenso en la R_{tc} hasta alcanzar la concentración de NaCl igual al 1,0%. Por encima de esa concentración se observa cierta estabilidad en el valor de R_{tc} . En lo referente a Y_{p2} , se observa el aumento de dicho parámetro con el incremento en la concentración de NaCl, indicando una ligera pérdida de homogeneidad sobre la superficie del electrodo. El acero inoxidable AISI 304 presenta un comportamiento muy similar al ACX 060, con la diferencia de que para

las máximas concentraciones de NaCl ensayadas (3,0% y 5,0%) la R_{tc} es inferior al de éste. El valor de Y_{p2} es superior al ACX 060 en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. El acero al carbono muestra, de nuevo, las diferencias más significativas. Su valor de R_{tc} desciende notablemente en comparación al de ambos inoxidables y valor de Y_p se incrementa en un orden de magnitud con respecto a estos, aumentando con el incremento en la concentración de NaCl.

(2.b) En solución carbonatada con diferentes concentraciones de NaCl, se observa que el acero inoxidable ACX 060 muestra un descenso notable de la R_{tc} con respecto al observado en solución sin carbonatar. Con el incremento en la concentración de NaCl, la R_{tc} desciende hasta alcanzar un mínimo para 5,0% NaCl. Con respecto al parámetro Y_{p2} , se observa un incremento continuo de éste para concentraciones superiores al 0,4% NaCl, indicando una pérdida de homogeneidad sobre la superficie del electrodo. El acero inoxidable AISI 304 presente un comportamiento muy similar al ACX 060. No obstante muestra una R_{tc} ligeramente superior al ACX 060 en todo el intervalo de concentración de NaCl a excepción de la correspondiente al 5,0%, donde es menor. El valor de Y_{p2} es superior al del ACX 060 en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. El acero al carbono muestra el menor valor de R_{tc} y el mayor de Y_p en todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado, indicando la menor resistencia frente a la corrosión de los tres aceros estudiados.

(2.c) En solución carbonatada con una concentración de NaCl igual al 3,0% y con diferentes concentraciones de NaNO_2 se observa que el acero inoxidable ACX 060 muestra un descenso en la R_{tc} con respecto al observado en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual al 3,0% en ausencia de NaNO_2 , confirmando la ineficacia del NaNO_2 observada en los ensayos de polarización sobre el acero inoxidable ACX 060. No obstante, se aprecia un descenso de Y_{p2} con el incremento en la concentración de NaNO_2 en la solución, indicando un aumento de homogeneidad sobre la superficie del electrodo. El acero inoxidable AISI 304 presenta un comportamiento similar, mostrando las diferencias más significativas en lo referente al valor de R_{tc} , superior al del ACX 060. Por otro lado, el acero al carbono muestra un incremento constante en su valor de R_{tc} , lo que muestra el aumento en la pasividad del mismo.

(3) Pese a observar el efecto negativo de la presencia de NaNO_2 como inhibidor de corrosión sobre los aceros inoxidables ACX 060 y AISI 304, se definió el umbral de inhibidor en $\chi = 5 \times 10^{-1}$ como valor a partir del cual su resistencia frente a la corrosión era máxima dentro de las concentraciones de NaNO_2 ensayadas. El acero al carbono, por otro lado, pese a aumentar su resistencia frente al fenómeno de corrosión desde la menor adición de NaNO_2 ensayada, definió un umbral de inhibición en $\chi = 1,00$ como punto a partir del cual dicha resistencia se maximizaba.

(4) La densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , parámetro directamente proporcional a la velocidad de corrosión, obtenida a través de la relación de *Stern–Geary*, fue superior en todos los materiales cuando se ensayaron en solución carbonatada en ausencia y presencia de NaCl en comparación con el valor de i_{corr} definido en solución sin carbonatar en ausencia y en presencia de NaCl. Mientras que los aceros inoxidables ACX 060 y AISI 304 presentaron valores de i_{corr} superiores en presencia de NaNO_2 con respecto a los obtenidos en solución carbonatada, el acero al carbono alcanzó valores de densidad de corriente de corrosión muy similares a los mostrados en solución sin carbonatar en presencia de NaCl, indicando así el efecto inhibidor de corrosión del NaNO_2 sobre el acero al carbono.

(5) Las medidas de impedancia, obtenidas en el potencial de corrosión, cumplen satisfactoriamente las transformadas de *Kramers–Kronig* (K–K), indicando la validez y consistencia de las mismas.

(6) A la luz de los resultados obtenidos, se confirma la validez del acero inoxidable ACX 060 para ser utilizado como posible alternativa a los refuerzos tradicionales de acero al carbono y de acero inoxidable AISI 304 en EHA, lo que en el caso de este último, supondría una gran ventaja económica.

7.2 SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

En general, cuando se realiza una investigación son más las líneas sobre trabajos futuros que se abren que las que de una manera definitiva quedan resueltas. Así, a continuación se esbozan algunas posibilidades sobre futuras líneas de investigación:

(1) El estudio de la corrosión, tanto del acero al carbono como de los aceros inoxidable, embebidos en hormigón es una tarea complicada de llevar a cabo, principalmente por los problemas de tipo experimental que tienen lugar, tales como la alta resistividad y porosidad del hormigón, el correcto diseño de la celda electroquímica, la formación de macro-celdas de corrosión y los largos periodos en el tiempo de estudio que puede conllevar, como ejemplos más significativos. La alternativa de los ensayos acelerados de laboratorio mediante el uso de soluciones sintéticas que se asemejen a las encontradas en los poros de las EHA reales suponen una alternativa atractiva a tales dificultades. En este sentido, muchos investigadores han estudiado el fenómeno de corrosión de armaduras en soluciones simuladas. No obstante, la composición del hormigón es sumamente compleja y, pese a que estos resultados no pueden ser directamente extrapolados a los fenómenos que tienen lugar en una EHA, el uso de soluciones sintéticas supone una excelente aproximación al sistema real. En este sentido, se propone realizar ensayos electroquímicos en probetas de mortero o cemento con material corrugado como refuerzo para evaluar la consistencia de los resultados obtenidos en solución sintética.

(2) Estudio de los compuestos químicos formados en las diferentes películas pasivas sobre los aceros inoxidable estudiados como posible refuerzo en EHA. Para ello resultaría de máxima utilidad aplicar las técnicas potenciodinámicas y de impedancia utilizadas en la presente investigación en combinación con la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) la espectroscopía Auger, AES (*Auger Electron Spectroscopy*) y la microscopía electrónica de barrido con el fin de conocer y cuantificar las especies químicas presentes en la capa pasiva formada en el acero inoxidable objeto de estudio y poder, así, explicar el fenómeno de ennoblecimiento observado en el E_{corr} y el descenso en este mismo parámetro cuando el NaNO_2 está presente en la solución carbonatada contaminada con NaCl , hecho contradice el mecanismo propuesto de manera tradicional.

7 CONCLUSIONS AND FUTURE RESEARCH LINES SUGGESTIONS

7.3 CONCLUSIONS

Pitting corrosion resistance of a new low-nickel austenitic stainless steel (SS), ACX 060, has been studied in saturated calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, solution with different sodium chloride, NaCl, concentrations; in carbonated calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, solution (carbonated solution) with different NaCl concentrations; and in carbonated solution with a 3.0% concentration of NaCl and different concentrations of sodium nitrite, NaNO_2 , in order to vary the $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$ rate, χ . All the solutions were used at room temperature. The study has been carried out by means of accelerated electrochemical tests such as cyclic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, EIS. Austenitic SS AISI 304 and carbon steel were also studied for comparison purposes.

(1) Cyclic polarization curves show experimental evidence of the relationship between NaCl concentration in the solution, as well as the effect of carbonation and NaNO_2 as corrosion inhibitor, and the corrosion process by means of the following parameters: corrosion potential, E_{corr} , pitting potential, E_{pit} , and the passivation plateau, ΔE .

(1.a) In saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with different concentrations of NaCl, ACX 060 SS showed an increase in E_{corr} , presenting more noble values with the increment in NaCl concentration. E_{crit} showed no significant variation for all the NaCl concentrations tested, with the exemption of 5.0% NaCl, where E_{pit} decreased in about 50 mV. Thus, a relative stability was exhibited by the ACX 060 SS, excepting 3.0% and 5.0% NaCl, where ΔE showed a small decrease. Regarding the hysteresis phenomenon, extremely small loops were defined by ACX 060 SS for concentrations lower to 3.0% NaCl. Above this concentration, a big loop was observed, suggesting the presence of micropits on the surface. Pits observed at the end of the tests in solutions with concentrations higher than 2.0% confirm this behavior. AISI 304 SS showed a very similar behavior to

ACX 060 SS. On the other hand, carbon steel showed the higher influence with the presence of NaCl in the solution, notably decreasing its E_{corr} for concentrations higher than 0.4% NaCl and defining no E_{pit} in any on the solutions above 1.0% NaCl. Repassivation was not observed when the solution contains NaCl.

(1.b) In carbonated solution with different concentrations of NaCl, ACX 060 SS showed a higher corrosion resistance in the E_{corr} regarding the maximum NaCl concentration test in non carbonated solution (~ 6 mV difference). ACX 060 SS showed a small increase in E_{corr} with the addition of NaCl to the carbonated solution. E_{pit} exhibited a significant decrease as the NaCl concentration grew, presenting a minimum at 245 mV_{SCE}. Thus, a smaller ΔE was observed due to the dual effect of carbonation and chlorides. Regarding the hysteresis phenomenon, ACX 060 SS showed well defined loops, presenting a protection potential, E_{prot} , in all the tests solutions. AISI 304 SS exhibited a very similar behavior to ACX 060 SS, with the difference of presenting a higher E_{pit} for all the NaCl concentrations tested. Carbon steel, on the other hand, showed once again the lower corrosion resistance against carbonation process and the dual effect of carbonation process and chloride ions. E_{corr} is 83 mV lower than the one observed in non carbonated media, referring to free chlorides solutions. In the presence of chlorides, E_{corr} in the carbonated solution was lower than that observed in 5.0% NaCl non carbonated solution. No passivity was observed and so that, no E_{pit} was shown in any of the test solutions.

(1.c) In carbonated solution with a 3.0% NaCl concentration and different NaNO₂ concentrations, ACX 060 SS exhibited less noble values of E_{corr} that the ones observed in carbonated media in the absence of NaNO₂. This indicates the inefficiency of NaNO₂ as corrosion inhibitor in the E_{corr} . Nevertheless, an increase in E_{pit} was observed from the lower NaNO₂ concentration tested ($\chi = 5 \times 10^{-3}$), reaching the greater pitting corrosion protection at $\chi = 1.00$. This generated an increase in ΔE with the NaNO₂ concentration in the test solution. Regarding the hysteresis phenomenon, ACX 060 defined an E_{prot} for all the test solutions. As observed in free NaNO₂ carbonated solution with different NaCl concentrations, AISI 304 SS showed a very similar behavior to the ACX 060 SS, with a difference in E_{pit} , where AISI 304 SS presented higher values than ACX 060 SS for all the NaNO₂ concentrations tested. Carbon steel

showed an increase in both E_{corr} and E_{pit} with the lower NaNO_2 concentration tested in the solution.

(2) Nyquist plots show, as cyclic polarization curves, experimental evidence of the relationship between NaCl concentration in the solution, as well as the effect of carbonation and NaNO_2 as corrosion inhibitor, with the corrosion process by means of the following parameters: charge transfer resistance, R_{ct} , as well as the CPE elements Y_p y α .

(2.a) In saturated Ca(OH)_2 solution with different NaCl concentrations, ACX 060 SS showed a decrease in R_{ct} until reaching 1.0% NaCl. Above this concentration a relative stability was observed for R_{ct} . Regarding Y_{p2} , and increase was exhibited with the NaCl concentration in the solution, indicating a lost in the electrode surface homogeneity. AISI 304 SS showed a very similar behavior to ACX 060 SS, with exception of the R_{ct} values observed for 3.0% and 5.0% NaCl, where those corresponding to AISI 304 SS were lower. Carbon steel showed the more relevant differences. Its R_{ct} values significantly decreased and its Y_p values increased in one order of magnitude in comparison to both SS's, growing with the NaCl concentration in the solution.

(2.b) In carbonated solution with different NaCl concentrations, ACX 060 showed a significant decrease in R_{ct} , regarding that observed in non carbonated media. A minimum in R_{ct} was observed for the 5.0% NaCl carbonated solution. Regarding Y_{p2} , a regular increase was observed for concentrations above 0.4% NaCl, indicating a small lost in surface homogeneity. AISI 304 SS showed a very similar behavior to ACX 060 SS for all NaCl concentrations tested with the exception of 5.0% NaCl, where R_{ct} presented lower values. Y_{p2} values were higher to those observed for ACX 060 SS. Carbon steel showed the lowest R_{ct} and the higher Y_p value, indicating the lowest corrosion resistance of the three steels studied.

(2.c) In carbonated solution with a 3.0% NaCl concentration and different NaNO_2 concentrations, ACX 060 SS showed a lower R_{ct} value compared to that observed in NaNO_2 free carbonated solution with a 3.0% NaCl concentration, indicating an inefficient effect of NaNO_2 as corrosion inhibitor for this material observed in the

potentiodynamic testes. However, an increase in Y_{p2} is presented in the presence of NaNO_2 in the solution was observed, indicating a higher homogeneity on the electrode surface. AISI 304 SS presented a similar behavior, but exhibiting higher R_{ct} values than ACX 060 SS. On the other hand, carbon steel showed an increase in its R_{ct} values, with the subsequent improvement on its passivity.

(3) Although a negative effect in the corrosion resistance of ACX 060 and AISI 304 SS's was observed in the presence of NaNO_2 , an inhibiting threshold was defined for $\chi = 5 \times 10^{-1}$, as the χ ratio where the corrosion resistance reached its maximum in the presence of NaNO_2 . Although carbon steel increased its corrosion resistance with the lower NaNO_2 concentration tested, an inhibiting threshold was defined for $\chi = 1.00$.

(4) Corrosion current density, i_{corr} , parameter directly related to corrosion rate, obtained through the *Stern* and *Geary* equation, presented always higher values in carbonated solution than those presented in non carbonated solution, both in the presence and in the absence of NaCl . While ACX 060 and AISI 304 SS's showed higher values of i_{corr} in the presence of NaNO_2 than in the absence of it, carbon steel exhibited i_{corr} values very similar to those observed in non carbonated solution in the presence of NaCl , indicating the inhibiting effect of NaNO_2 on carbon steel.

(5) Impedance measurements, obtained in the E_{corr} , satisfy the Kramers–Kronig (K–K) transforms, confirming the consistency of the experimental data.

(6) According to these results, ACX 060 SS appears to be a good alternative to traditional carbon steel and AISI 304 SS reinforcements in reinforced concrete structures, RCS, which in the case of AISI 304 SS would suppose a high economical advantage.

7.4 FUTURE RESEARCH LINES SUGGESTIONS

Generally, when a research is carried out, more are the possible lines that appear on the way than those which finally get resolved. So that, some possible future research lines are described below:

(1) Both carbon steel and SS's embedded in concrete corrosion resistance research is a difficult task to deal with. Problems such as the high resistivity and porosity of concrete, a correct design of an electrochemical cell, macro-cells formation and the long periods of time of study are the most relevant problems related to this field. Accelerated laboratory tests using synthetic solutions similar to those contained in the pores of real concrete structures appear as an attractive alternative to these problems. According to this, many authors have investigated the corrosion resistance in RCS with the help of synthetic solutions. However, concrete composition is highly complex and, though results using these solutions cannot be directly applied to real structures, using synthetic solutions can suppose an excellent approach to the real system. According to this, electrochemical tests in mortars or concrete specimens are suggested in order to evaluate the consistency of the results obtained in this research.

(2) Surface characterization tests are suggested in order to identify and quantify the chemical compounds present in the passive films on the SS's studied in this research. In this way, it would be extremely useful to perform both potentiodynamic and impedance techniques used in this work in combination with X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Auger Electro Spectroscopy, AES, and Scanning Electron Microscopy, SEM.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Davison, R. M., "ASTM update for stainless steels II", *Materials Performance*, 38 (1999) 60-61.
- [2] Stodart, J. and Faraday, M., "Experiments on the alloys of steel", *Quarterly Journal of Science, Literature and the Arts*, 9 (1820) 319.
- [3] Berthier, P., *Annales des Chimie et des Physique*, 17 (1821) 55.
- [4] Guillet, L., *Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*, 3 (1906) 322.
- [5] Monnartz, P., *Metallurgie Berlin*, 8 (1911) 161.
- [6] Truman, J. E., "Stainless Steels", in: Shreir, L. L., Jarman, R. A. and Burstein, G. T. (Eds.) *Corrosion* Butterworth Heinemann, Oxford, Inglaterra, 1994.
- [7] Lula, R. A., *Stainless Steel*, American Society for Metals, 1986.
- [8] Beddoes, J. and Parr, J. G., *Introduction to Stainless Steels*, 3rd Edition ed., American Society for Metals International, Materials Park, OH, USA, 1999.
- [9] Jennifer A. B., "The use of 18O/SIMS and electrochemical techniques to study the formation of the passive film on Fe-6Cr alloy", *Corrosion Science*, 30 (1990) 1009-1017.
- [10] Lorang, G., Belo, M. D., Simoes, A. M. P. and Ferreira, M. G. S., "Chemical composition os passive films on AISI-304 stainless steel", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 3347-3356.
- [11] Fajardo, S., Bastidas, D. M., Ryan, M. P., Criado, M., McPhail, D. S. and Bastidas, J. M., "Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study", *Applied Surface Science*, 256 (2010) 6139-6143.

- [12] Brooks, A. R., Clayton, C. R., Doss, K. and Lu, Y. C., "On the role of Cr in the passivity of stainless steel", *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2459-2464.
- [13] Scully, J. C., "Pitting Corrosion", *Corrosion Australasia*, 7 (1982) 4-11.
- [14] Moniz, B. J., *Metallurgy*, American Technical Publishers, Inc., USA, 1994.
- [15] Piron, D. L., *The Electrochemistry of Corrosion*, NACE International, Houston, 1994.
- [16] Frankel, G. S., "Pitting corrosion of metals. A review of the critical factors (vol 145, pg 2186, 1998)", *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 2970-2970.
- [17] Merino, C., Pardo, A., Carboneras, M. and Arrabal, R., "Aplicabilidad de los aceros inoxidables austeníticos en la industria química", in: Odriozola, J. A., Botella, J. and Merino, C. (Eds.) *Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable II*, Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, Sevilla, 2003.
- [18] Schmuki, P., Hildebrand, H., Friedrich, A. and Virtanen, S., "The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion", *Corrosion Science*, 47 (2005) 1239-1250.
- [19] Sugimoto, K. and Sawada, Y., "The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions", *Corrosion Science*, 17 (1977) 425-445.
- [20] Mirna, U.-M. and Digby, D. M., "Theoretical Analysis of the Effects of Alloying Elements on Distribution Functions of Passivity Breakdown", *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 961-967.
- [21] Lemaitre, C., Abdel Moneim, A., Djoudjou, R., Baroux, B. and Beranger, G., "A statistical study of the role of molybdenum in the pitting resistance of stainless steels", *Corrosion Science*, 34 (1993) 1913-1922.
- [22] Herbsleb, G. n. and Schwenk, W., "Electrochemical investigations of pitting corrosion", *Corrosion Science*, 13 (1973) 739-746.

- [23] Bui, N., Irhzo, A., Dabosi, F. and Limouzin-Maire, Y., *On the Mechanism for Improved Passivation by Additions of Tungsten to Austenitic Stainless Steels*, NACE, 1983.
- [24] Pawel, S. J., Stansbury, E. E. and Lundin, C. D., *Role of Nitrogen in the Pitting Resistance of Cast Duplex CF-Type Stainless Steels*, NACE, 1989.
- [25] Lumsden, J. B. and Stocker, P. J., *Technical Note: Grain Boundary Composition of Unsensitized and Sensitized Duplex Stainless Steel*, NACE, 1981.
- [26] Olefjord, I. and Wegrelius, L., "The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels", *Corrosion Science*, 38 (1996) 1203-1220.
- [27] González Fernández, J. A., *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas.*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 1989.
- [28] González Fernández, J. A. and Miranda Vidales, J., *Corrosión en las estructuras de hormigón armado: Fundamentos, medida, diagnosis y prevención*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 2007.
- [29] Hoar, T. P., *Report of the Committee on Corrosion and Protection*, Department of Trade and Industry, H.M.S.O., London, UK, 1971.
- [30] Thompson, N. G., Yunovich, M. and Dunmire, D., "Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies", *Corros. Rev.*, 25 (2007) 247-261.
- [31] Smith, W. F. and Hashemi, J., *Foundations of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, New York, 2005.
- [32] Pourbaix, M., *Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25 °C*, Guathiers-Villars Eds., Paris, 1963.
- [33] Beverskog, B. and Puigdomenech, I., "Revised pourbaix diagrams for iron at 25-300 °C", *Corrosion Science*, 38 (1996) 2121-2135.
- [34] Pardo, A., Otero, E., Merino, M. C., López, M. D. and Utrilla, M. V., "Estudio de la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable superaustenítico

- 24,1Cr22Ni7,1Mo en mezclas que contienen iones cloruro y cloruro-fluoruro", *Revista de Metalurgia*, 37 (2001) 499-508.
- [35] Shreir, L. L., *Comprehensive Corrosion*, Elsevier Science, 2009.
- [36] Alvarez, M. G. and Galvele, J. R., "Pitting Corrosion", in: *Shreir's Corrosion*, Elsevier, Oxford, 2010, pp. 772-800.
- [37] Pistorius, P. C. and Burstein, G. T., "Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate", *Corrosion Science*, 33 (1992) 1885-1897.
- [38] Sedriks, A. J., "Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless-steels", *Corrosion*, 42 (1986) 376-389.
- [39] Lim, Y. S., Kim, J. S., Ahn, S. J., Kwon, H. S. and Katada, Y., "The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels", *Corrosion Science*, 43 (2001) 53-68.
- [40] Kaneko, M. and Isaacs, H. S., "Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions", *Corrosion Science*, 44 (2002) 1825-1834.
- [41] Strehblow, H. H., "Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results", *Materials and Corrosion*, 35 (1984) 437-448.
- [42] Olsson, C. O. A. and Landolt, D., "Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth", *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1093-1104.
- [43] Williams, D. E., Westcott, C. and Fleischmann, M., "Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels", *Journal of The Electrochemical Society*, 132 (1985) 1796-1804.
- [44] Frankel, G. S., Stockert, L., Hunkeler, F. and Boehni, H., "Metastable pitting of stainless steel", *Corrosion*, 43 (1987) 429-436.

- [45] Hugh S, I., "The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting", *Corrosion Science*, 29 (1989) 313-323.
- [46] Wang, H., Xie, J., Yan, K. P., Duan, M. and Zuo, Y., "The nucleation and growth of metastable pitting on pure iron", *Corrosion Science*, 51 (2009) 181-185.
- [47] Cheng, Y. F. and Luo, J. L., "Metastable Pitting of Carbon Steel under Potentiostatic Control", *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 970-976.
- [48] Pistorius, P. C. and Burstein, G. T., "Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel", *Corrosion Science*, 36 (1994) 525-538.
- [49] Burstein, G. T., Pistorius, P. C. and Mattin, S. P., "The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel", *Corrosion Science*, 35 (1993) 57-62.
- [50] Olsson, C. O. A., "The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS", *Corrosion Science*, 37 (1995) 467-479.
- [51] Truman, J. E., *Proc. UK Corrosion-87*, (1987) 111-129.
- [52] Herbsleb, G., "The Influence of SO₂, H₂S and CO on Pitting Corrosion of Austenitic Chromium-Nickel Stainless Steels with up to 4 wt. % Molybdenum in 1 M NaCl", *Materials and Corrosion*, 33 (1982) 334-340.
- [53] Rondelli, G., Vicentini, B. and Cigada, A., "Influence of nitrogen and manganese on localized Corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments", *Materials and Corrosion*, 46 (1995) 628-632.
- [54] Alhajji, J., "Pitting corrosion of stainless steels in acidic environment", *British Corrosion Journal*, 32 (1997) 291-296.
- [55] Mietz, J. and Rückert, J., "Electrochemical investigations of high strength Stainless steels for rock and ground anchors", *Materials and Corrosion*, 48 (1997) 353-363.

- [56] British Stainless Steel Association, *Chemical compositions of AISI (ASTM/ASME) and UNS austenitic stainless steel grades*, Sheffield.
- [57] Malik, A. U. and Al Fozan, S., "Localized corrosion of AISI 316L S.S in Arabian Gulf seawater", *Desalination*, 97 (1994) 199-212.
- [58] Brigham, R. J., "Pitting of molibdenum bearing austenitic stainless steel", *Corrosion*, 28 (1972) 177-179.
- [59] Brigham, R. J., "Effect of Cr on the pitting resistance of austenitic stainless steels", *Corrosion Science*, 15 (1975) 579-580.
- [60] "Norma ASTM G48-11: "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution", (2011).
- [61] Qvarfort, R., "Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method", *Corrosion Science*, 29 (1989) 987-993.
- [62] Alfonsson, E. and Qvarfort, R., "Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steel", *Proceedings of the Intl. Conf. on Electrochem. Methods in Corrosion Research*, (1991) 215-224.
- [63] Page, C. L. and Treadaway, K. W. J., "Aspects of the electrochemistry of steel in concrete", *Nature*, 297 (1982) 109-115.
- [64] Bastidas, D. M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. and González, J. A., "A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars", *Corrosion Science*, 50 (2008) 1058-1065.
- [65] Saremi, M. and Mahallati, E., "A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution", *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1915-1921.
- [66] Bastidas, D. M., Cobo, A., Otero, E. and González, J. A., "Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures: Advantages and pitfalls", *Corrosion Engineering Science and Technology*, 43 (2008) 248-255.

- [67] Bastidas, D. M., "Interpretation of impedance data for porous electrodes and diffusion processes", *Corrosion*, 63 (2007) 515-521.
- [68] Aperador, W., Mejía de Gutiérrez, R. and Bastidas, D. M., "Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete", *Corrosion Science*, 51 (2009) 2027-2033.
- [69] Bautista, A., Blanco, G. and Velasco, F., "Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions", *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 1922-1930.
- [70] Andrade, C., Vazquez, A. J. and Gonzalez, J. A., "Electrochemical Behavior of Galvanized Steel in a Calcium Hydroxide-Saturated Solution. A Quantitative Assessment of Corrosion Rate", *Revista de Metalurgia*, 13 (1977) 142-145.
- [71] Tuutti, K., *Corrosion of steel in concrete*, The Swedish Cement and Concrete Association, Stockholm, 1982.
- [72] Porter, F. C., "Reinforced concrete in Bermuda", *Concrete*, 10 (1976) 29-31.
- [73] Macias, A. and Andrade, C., "CORROSION OF GALVANIZED STEEL IN DILUTE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ SOLUTIONS (pH 11 multiplied by (times) 1 minus 12 multiplied by (times) 6)", *British Corrosion Journal*, 22 (1987) 162-171.
- [74] Hime, W. G. and Machin, M., "Performance Variances of Galvanized Steel in Mortar and Concrete", *Corrosion*, 49 (1993) 858-860.
- [75] Addari, D., Elsener, B. and Rossi, A., "Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions", *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 8078-8086.
- [76] Alvarez, S. M., Bautista, A. and Velasco, F., "Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions", *Corrosion Science*, 53 1748-1755.
- [77] Blanco, G., Bautista, A. and Takenouti, H., "EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions", *Cement and Concrete Composites*, 28 (2006) 212-219.

- [78] Bautista, A., Blanco, G., Velasco, F., Gutiérrez, A., Soriano, L., Palomares, F. J. and Takenouti, H., "Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions", *Corrosion Science*, 51 (2009) 785-792.
- [79] Chen, W., Du, R.-G., Ye, C.-Q., Zhu, Y.-F. and Lin, C.-J., "Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques", *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5677-5682.
- [80] Sánchez, M., Gregori, J., Alonso, C., García-Jareño, J. J., Takenouti, H. and Vicente, F., "Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores", *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7634-7641.
- [81] Veleza, L., Alpuche-Aviles, M. A., Graves-Brook, M. K. and Wipf, D. O., "Comparative cyclic voltammetry and surface analysis of passive films grown on stainless steel 316 in concrete pore model solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 85-93.
- [82] Veleza, L., Alpuche-Aviles, M. A., Graves-Brook, M. K. and Wipf, D. O., "Voltammetry and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride-containing simulated concrete pore environment", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578 (2005) 45-53.
- [83] Söylev, T. A. and Richardson, M. G., "Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report", *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 609-622.
- [84] Jimeno, E., Grifoll, I. and Morral, F. R., "Inhibitors in Pickling", *Transactions of The Electrochemical Society*, 69 (1936) 105-113.
- [85] Soeda, K. and Ichimura, T., "Present state of corrosion inhibitors in Japan", *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 117-122.
- [86] Troconis de Rincón, O., Páez, O., Paredes, E., Caldera, Y., Urdaneta, C. and Sandoval, I., "Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor", *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 79-87.

- [87] Rees, E. E., McPhail, D. S., Ryan, M. P., Kelly, J. and Dowsett, M. G., "Low energy SIMS characterization of ultra thin oxides on ferrous alloys", *Applied Surface Science*, 203-204 (2003) 660-664.
- [88] Knudsen, A. and Skovsgaard, T., "Stainless steel reinforcement", *Concrete Engineering International*, 5 (2001) 59-62.
- [89] Whiteway, P., "Building Better Bridges", *Nickel Magazine*, 14 (1998).
- [90] Fajardo, S., Bastidas, D. M., Criado, M., Romero, M. and Bastidas, J. M., "Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in saturated calcium hydroxide solution", *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 4190-4196.
- [91] Di Schino, A., Barteri, M. and Kenny, J. M., "Fatigue behaviour of a high nitrogen austenitic stainless steel as a function of its grain size", *Journal of Materials Science Letters*, 22 (2002) 1511-1513.
- [92] Ministerio de Fomento, E., *Instrucción de hormigón estructural EHE-08*, Madrid, 2008.
- [93] Qvarfort, R., "New electrochemical cell for pitting corrosion testing", *Corrosion Science*, 28 (1988) 135-140.
- [94] Fosca, C., Merino, C. and Otero, E., "The Avesta cell: A method to avoid crevice corrosion during the electrochemical pitting corrosion tests", *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 32 (1996) 151-159.
- [95] Strehblow, H. H., "Mechanisms of pitting corrosion", in: Marcus, P. and Oudar, J. (Eds.) *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition*, Taylor and Francis, New York, 1995.
- [96] Wilde, B. E. and Williams, E., "The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown on stainless steels in chloride media", *Electrochimica Acta*, 16 (1971) 1971-1985.
- [97] Galvele, J. R., "Present state of understanding of breakdown of passivity", in: Frankenthal, R. P. and Kruger, J. (Eds.) *Passivity of metals*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1978.

- [98] Sato, N., "A theory for breakdown of anodic oxide films on metals", *Electrochimica Acta*, 16 (1971) 1683-1692.
- [99] "Norma ASTM G61-86: "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys"." (2009).
- [100] Corlett, N., Eiselstein, L. E. and Budiansky, N., "Crevice Corrosion", in: *Shreir's Corrosion*, Elsevier, Oxford, 2010, pp. 753-771.
- [101] Barsoukov, E. and Macdonald, J. R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, 2005.
- [102] Feliú, S. and Feliú, V., *Modelado e Identificación de los Procesos de Corrosión. Análisis de la Respuesta a Señales Eléctricas*, CSIC, Madrid, 1985.
- [103] Feliú, V., González, J. A., Andrade, C. and Feliú, S., "Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. experimental evidence and theoretical predictions", *Corrosion Science*, 40 (1998) 975-993.
- [104] "Norma ASTM G59-97 Standard test methods for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements", (2009).
- [105] Poursaei, A., "Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete", *cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1451-1458.
- [106] González, J. A., Albéniz, J. and Feliu, S., "Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes", *Revista de Metalurgia*, 32 (1996) 10-17.
- [107] Andrade, C. and Alonso, C., "Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site", *Construction and Building Materials*, 10 (1996) 315-328.
- [108] Macdonald, D. D., Sikora, E. and Engelhardt, G., "Characterization electrochemical systems in the frequency domain", *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 87-107.

- [109] Macdonald, D. D., "Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion*, 46 (1990) 229-242.
- [110] Macdonald, D. D. and Urquidi-Macdonald, M., "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical systems I. Polarization resistance", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 132 (1985) 2316-2319.
- [111] Rocchini, G., "The application of the transform of Kramers-Kronig for computing the polarization resistance", *Materials and Corrosion*, 49 (1985) 764-770.
- [112] Urquidi-Macdonald, M., Real, S. and Macdonald, D. D., "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data II. Transforms in the complex plane", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 133 (1986) 2018-2024.
- [113] Urquidi-Macdonald, M., Real, S. and Macdonald, D. D., "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data III. Stability and linearity", *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1559-1566.
- [114] Macdonald, D. D. and Urquidi-Macdonald, M., "Kramers-Kronig transformation of constant phase elements", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 137 (1990) 515-517.
- [115] Meirheaghe, R. L., Dutoit, E. C., Cardon, F. and Gomes, W. P., "On the application of the Kramers-Kronig relations to problems concerning the frequency dependence of electrode impedance", *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 995-999.
- [116] Boukamp, B. A., "A linear Kramers-Kronig transform test for immittance data validation", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 142 (1995) 1885-1894.
- [117] Agarwal, P., Orazem, M. E. and Garcia-Rubio, L. H., "Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy I. Demonstration of applicability", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 139 (1992) 1917-1927.
- [118] Orazem, M. E., Esteban, J. M. and Moghissi, O. C., "Practical applications of the Kramers-Kronig relations", *Corrosion*, 47 (1991) 248-259.

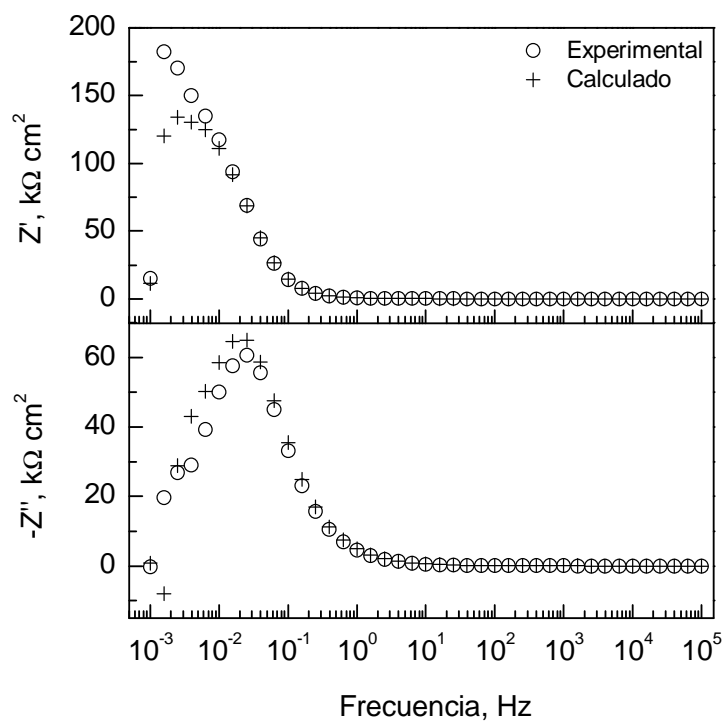
- [119] Scully, J. R., Silverman, D. C. and Kendig, M. W., *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*, ASTM, 1993.
- [120] Esteban, J. M. and Orazem, M. E., "On the application of the Kramers-Kronig relations to evaluate the consistency of electrochemical impedance data", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 138 (1991) 67-76.
- [121] Franklin, G. F., Powell, J. D. and Emami-Naeini, A., *Control de Sistemas Dinámicos con Retroalimentación*, Addison-Wesley Iberoamericana, Reading, Massachusetts, 1991.
- [122] Kassakian, J. G., Schlecht, M. F. and Verghese, G. C., *principles of Power Electronics*, Addison-Wesley, New York, 1991.
- [123] Bastidas, J. M., Fosca, C., Chico, B. and Otero, E., "Weight loss and electrochemical results for two super-austenitic stainless steels in chloride-fluoride mixtures", *Corrosion Science*, 38 (1996) 559-563.
- [124] Bastidas, J. M., Fosca, C., Chico, B. and Otero, E., "Corrosion behaviour of highly alloyed stainless steels in mixed chloride and fluoride aqueous solutions", *Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion*, 48 (1997) 216-220.
- [125] Zhang, F., Pan, J. and Lin, C., "Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution", *Corrosion Science*, 51 (2009) 2130-2138.
- [126] Rammelt, U. and Reinhard, G., "On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes", *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1045-1049.
- [127] Leibig, M. and Halsey, T. C., "The double layer impedance as a probe of surface roughness", *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1985-1988.
- [128] Abreu, C. M., Cristóbal, M. J., Losada, R., Nóvoa, X. R., Pena, G. and Pérez, M. C., "High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572 (2004) 335-345.

- [129] Freire, L., Carmezim, M. J., Ferreira, M. G. S. and Montemor, M. F., "The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5280-5289.
- [130] Abreu, C. M., Cristóbal, M. J., Losada, R., Nóvoa, X. R., Pena, G. and Pérez, M. C., "Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium", *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1881-1890.
- [131] Freire, L., Carmezim, M. J., Ferreira, M. G. S. and Montemor, M. F., "The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study", *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6174-6181.
- [132] Abreu, C. M., Cristóbal, M. J., Montemor, M. F., Nóvoa, X. R., Pena, G. and Pérez, M. C., "Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media", *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2271-2279.
- [133] Abreu, C. M., Cristóbal, M. J., Losada, R., Nóvoa, X. R., Pena, G. and Pérez, M. C., "Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium", *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3049-3056.
- [134] Feliú, S. and Feliú, V., "A method of obtaining the time domain response of an equivalent circuit model", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 435 (1997) 1-10.
- [135] Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 92nd ed., CRC Press, 2011.
- [136] Dhoubi, L., Triki, E., Raharinaivo, A., Trabanelli, G. and Zucchi, F., "Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete", *British Corrosion Journal*, 35 (2000) 145-149.
- [137] Valcarce, M. B. and Vázquez, M., "Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions", *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5007-5015.

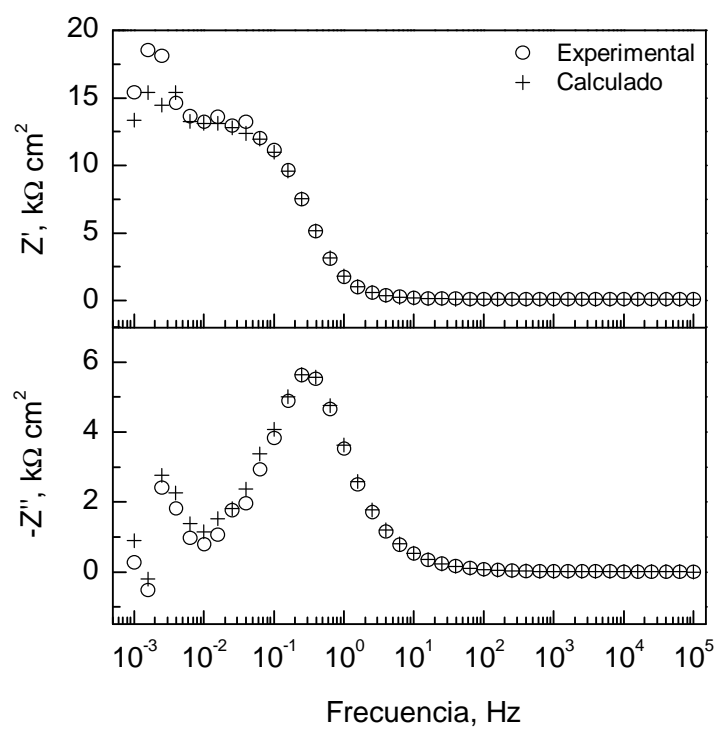
- [138] Pu, C. C. and Wu, J. K., "Inhibition of chloride pitting corrosion of stainless steels by NaNO_2 ", *Corrosion Prevention and Control*, 50 (2003) 155-160.
- [139] González, J. A., Ramírez, E. and Bautista, A., "Protection of steel embedded in chloride-containing concrete by means of inhibitors", *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 577-589.
- [140] Adeli, M., Raeissi, K. and Golozar, M. A., "Corrosion inhibition of 2205 duplex stainless steel in acetic acid solution by nitrite ions", *Corrosion*, 66 (2010) 1-8.
- [141] Trabanelli, G., Monticelli, C., Grassi, V. and Frignani, A., "Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete", *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1804-1813.

ANEXO

ANEXO**COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CON LOS
RESULTADOS OBTENIDOS UTILIZANDO LAS RELACIONES DE
KRAMERS-KRONIG**



(A)



(B)

Figura A:1. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con (A) 0,0% y (B) 0,4% NaCl.

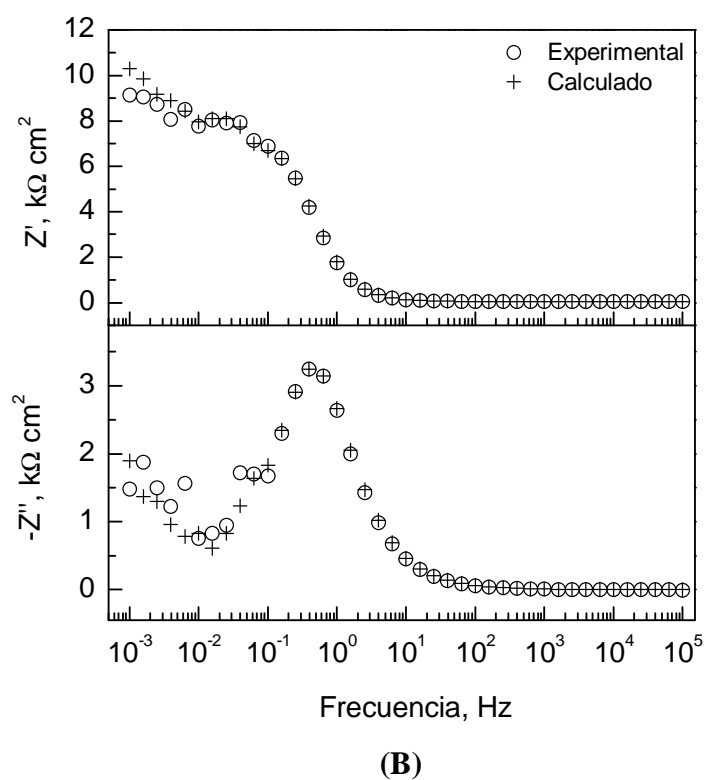
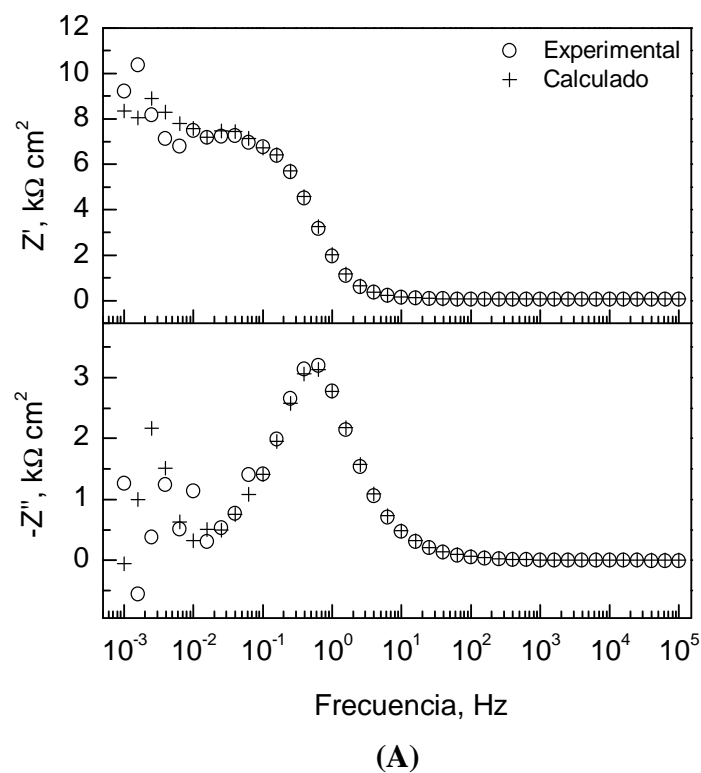
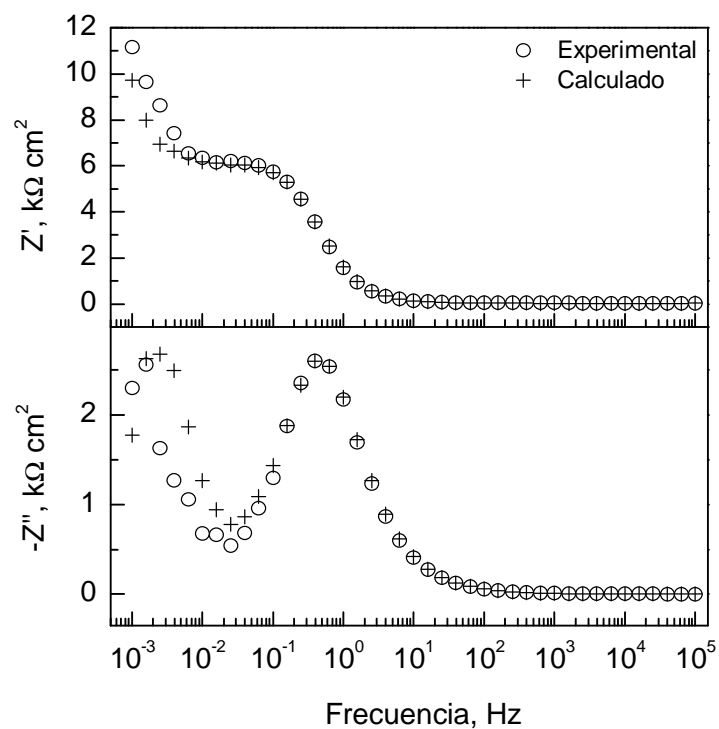
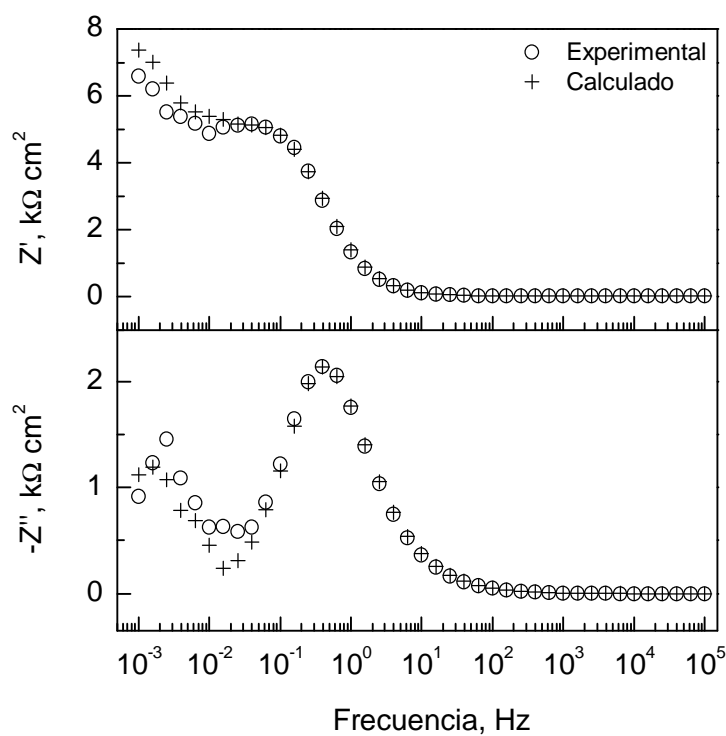


Figura A:2. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución saturada de Ca(OH)_2 con (A) 1,0% y (B) 2,0% NaCl.

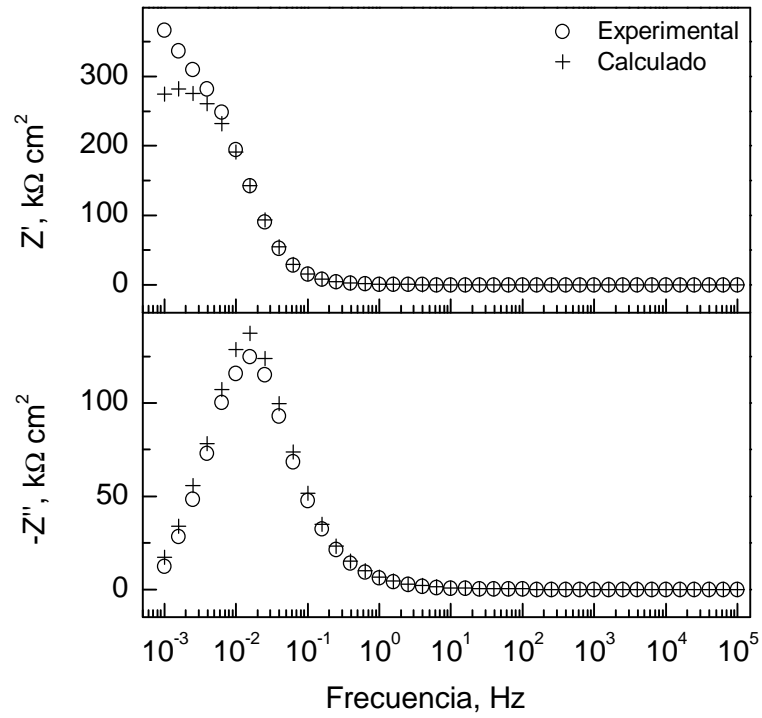


(A)

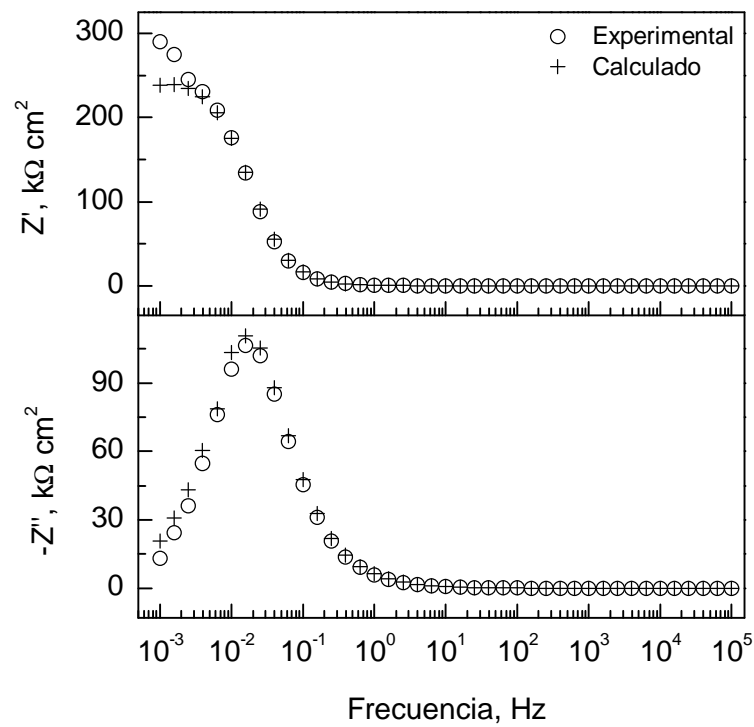


(B)

Figura A:3. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución saturada de Ca(OH)_2 con (A) 3,0% y (B) 5,0% NaCl.



(A)



(B)

Figura A:4. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de Ca(OH)_2 con (A) 0,0% y (B) 0,4% NaCl.

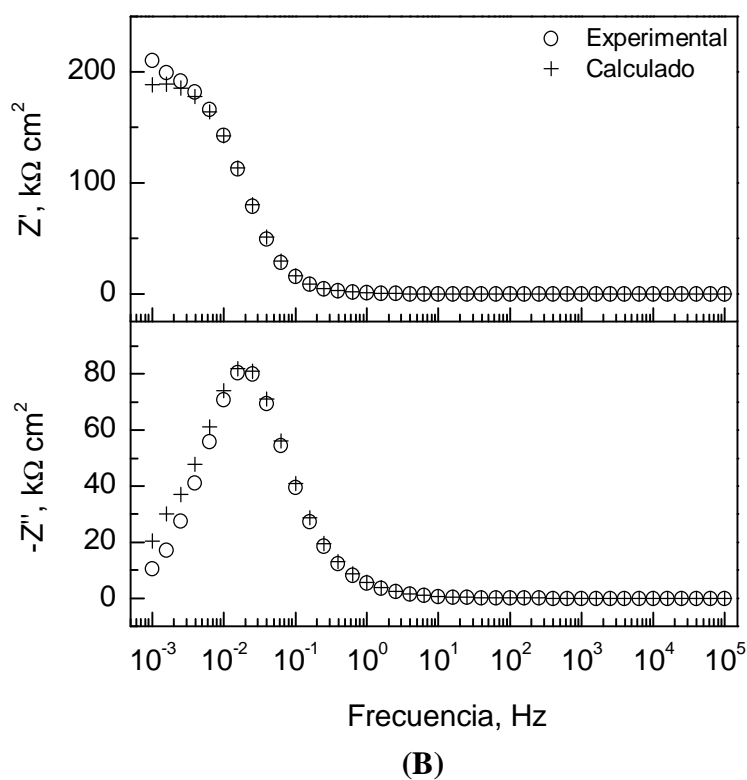
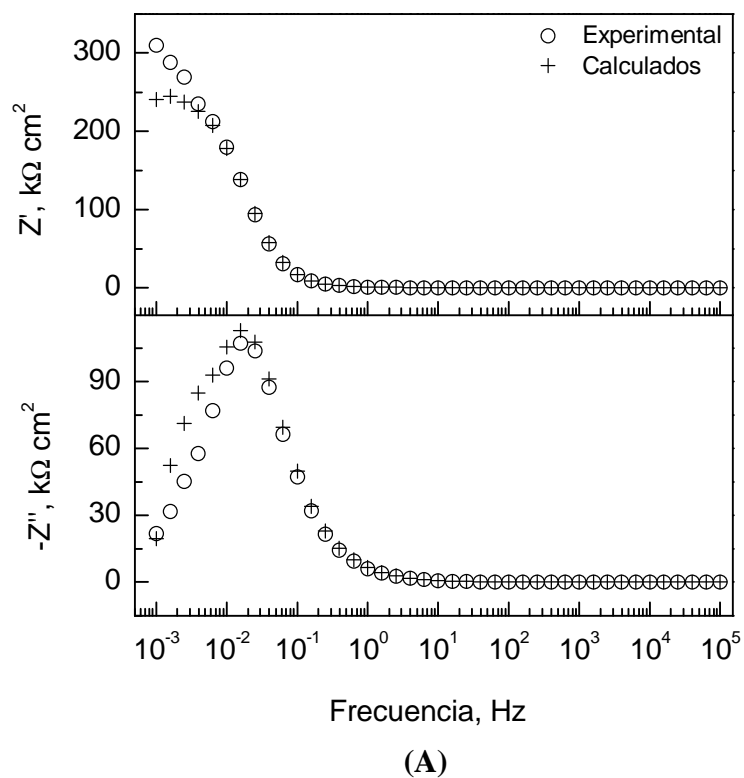
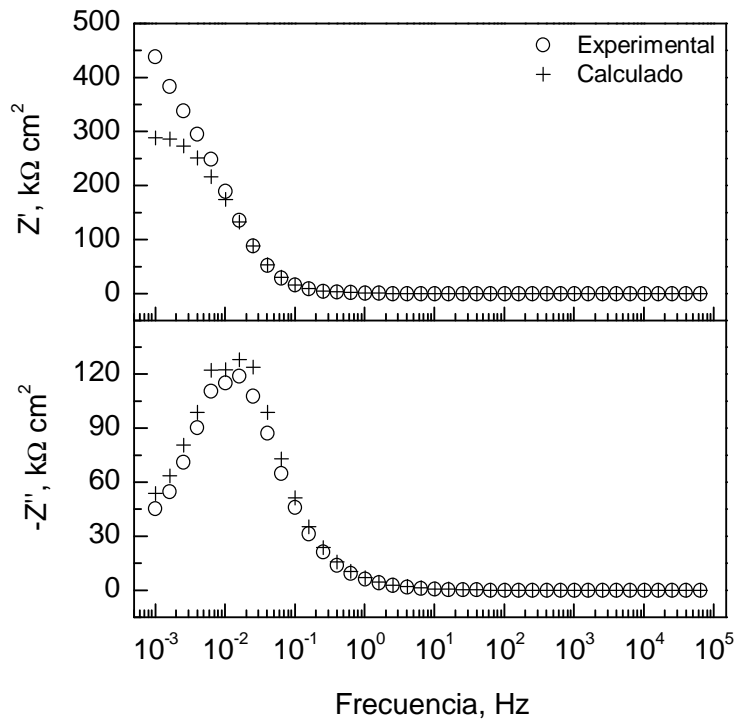
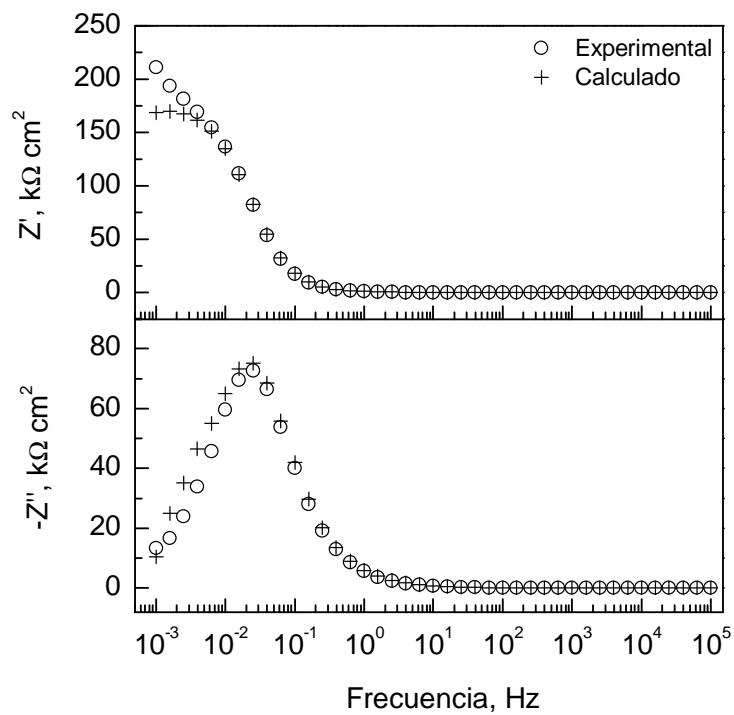


Figura A:5. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con (A) 1,0% y (B) 2,0% NaCl.



(A)



(B)

Figura A:6. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con (A) 3,0% y (B) 5,0% NaCl.

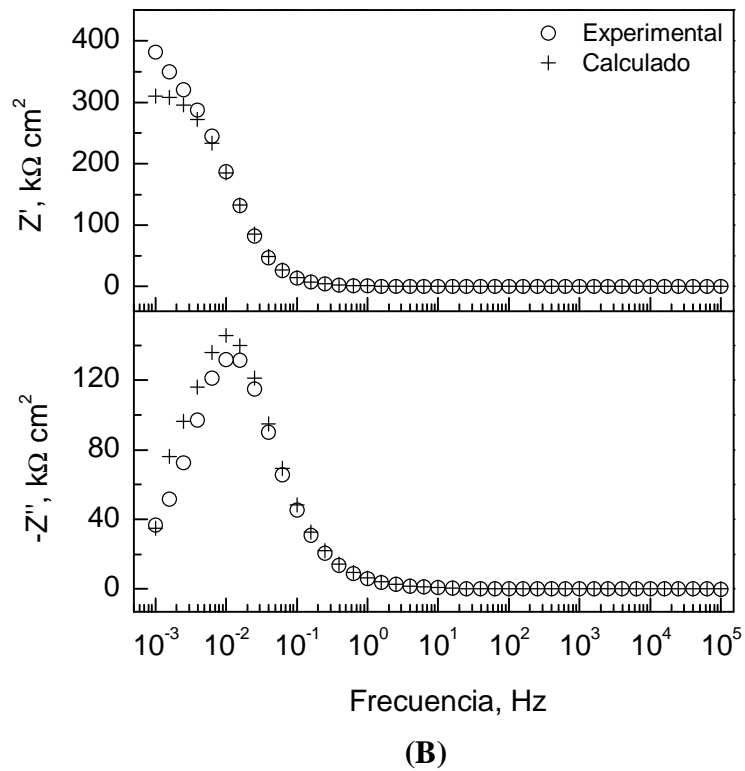
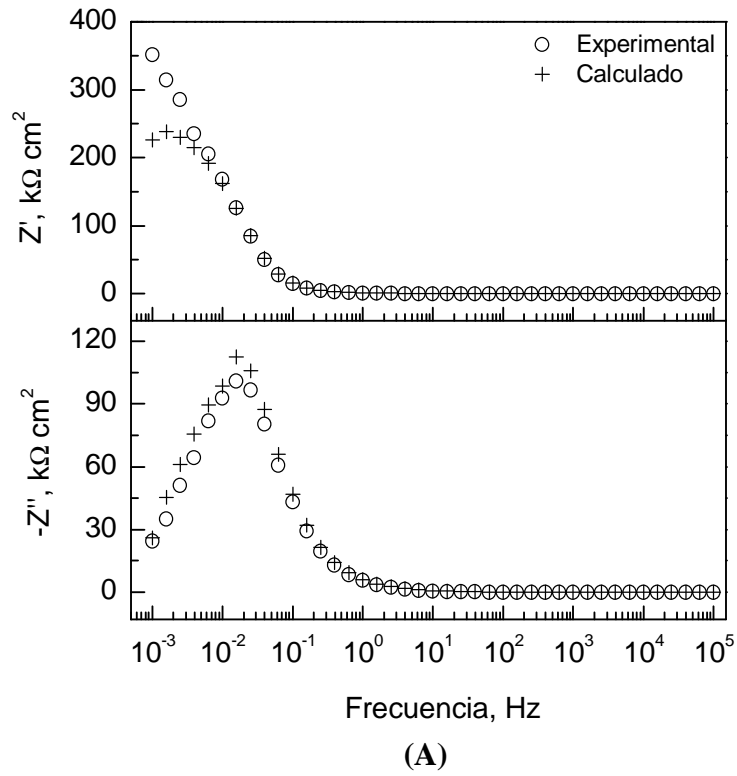


Figura A:7. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de Ca(OH)_2 con (A) 0,0% y (B) 0,4% NaCl.

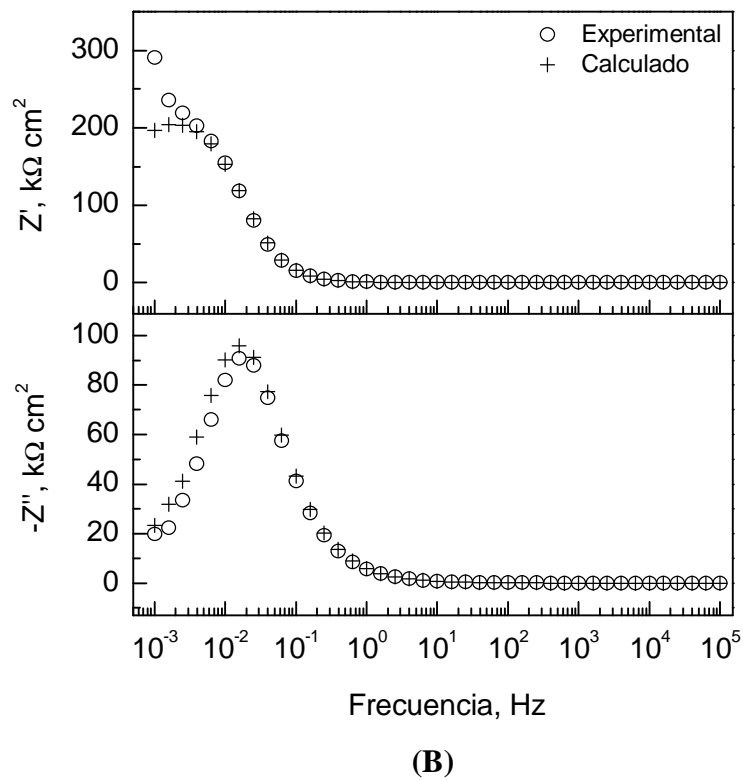
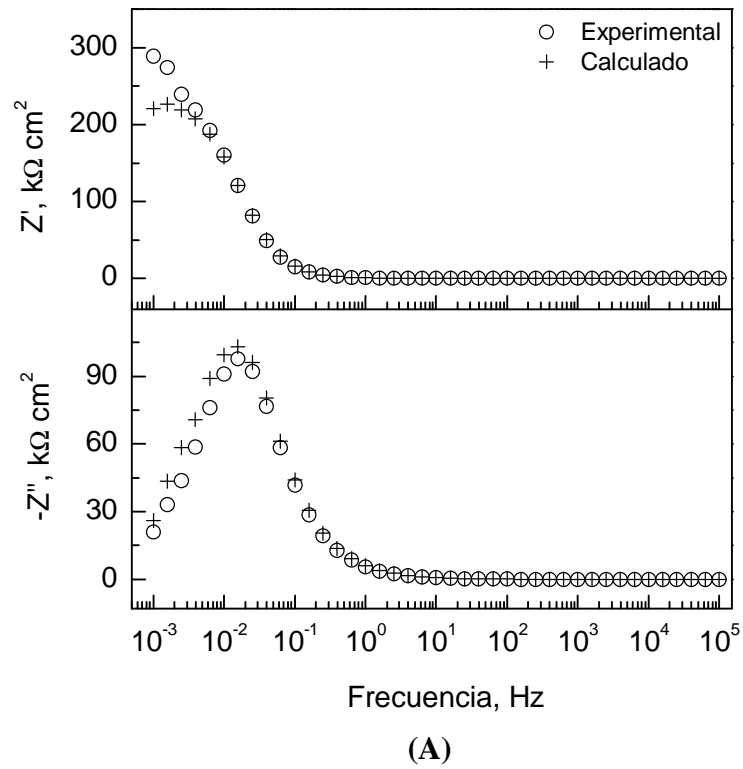


Figura A:8. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con (A) 1,0% y (B) 2,0% NaCl.

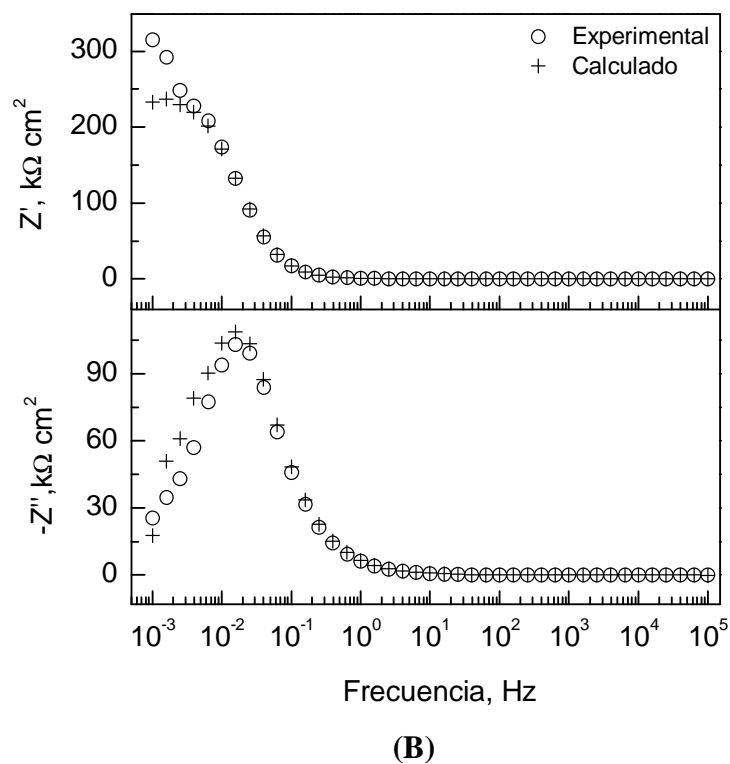
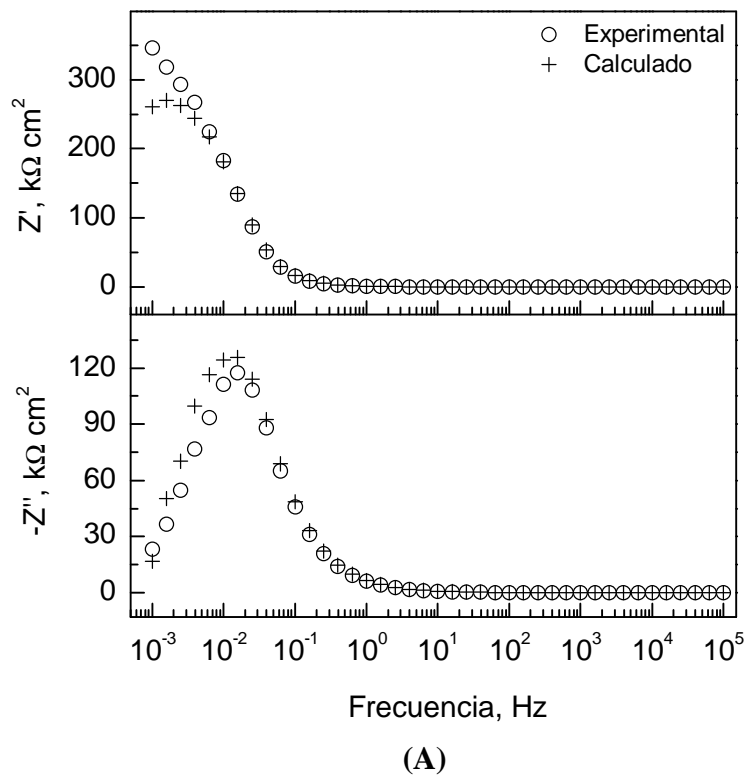


Figura A:9. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable ACX 060 en solución saturada de Ca(OH)_2 con (A) 3,0% y (B) 5,0% NaCl.

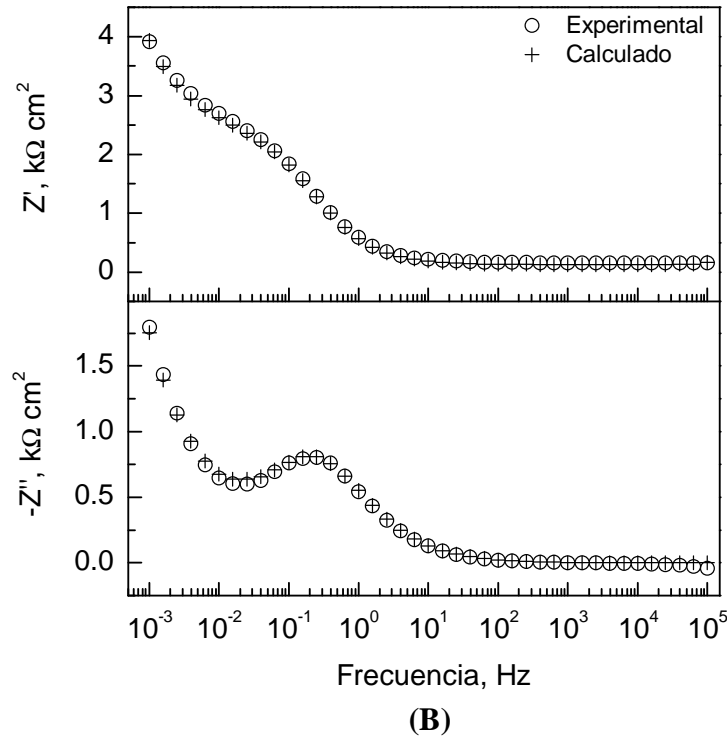
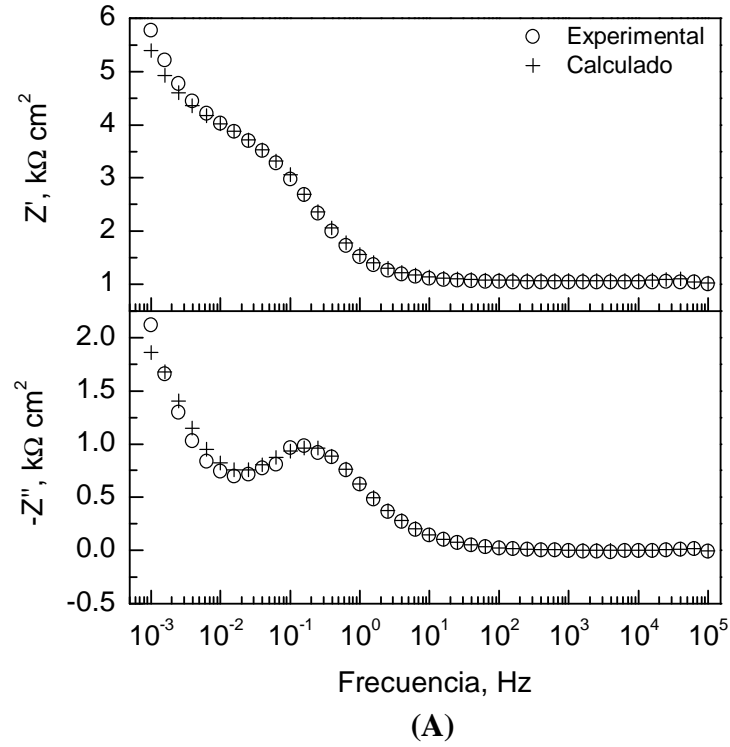


Figura A:10. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución carbonatada con (A) 0,0% y (B) 0,4% NaCl.

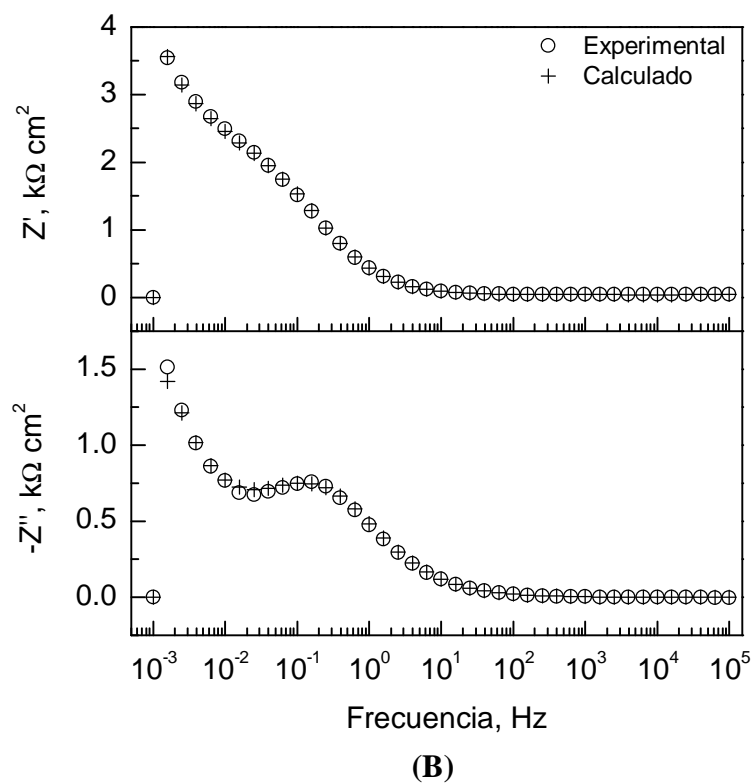
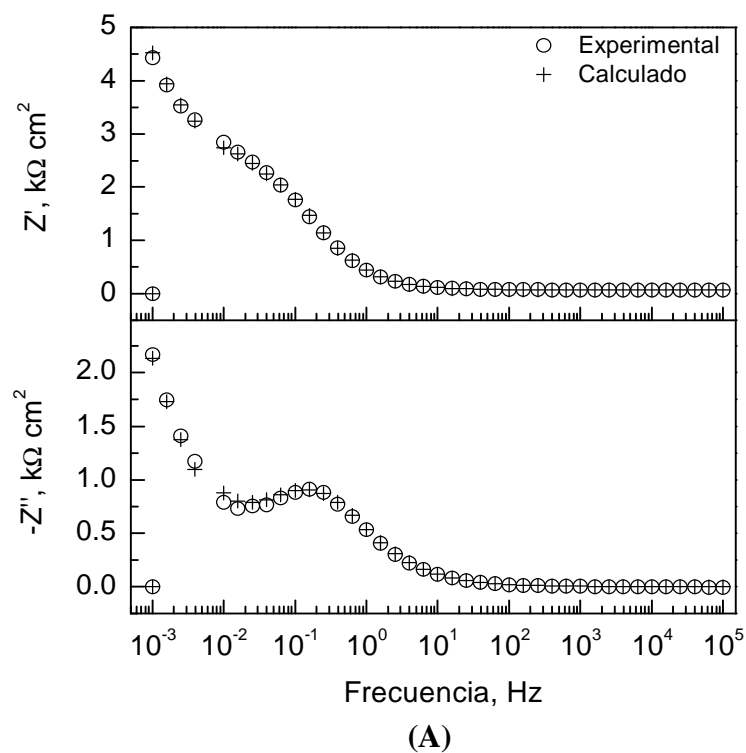


Figura A:11. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución carbonatada con (A) 1,0% y (B) 2,0% NaCl.

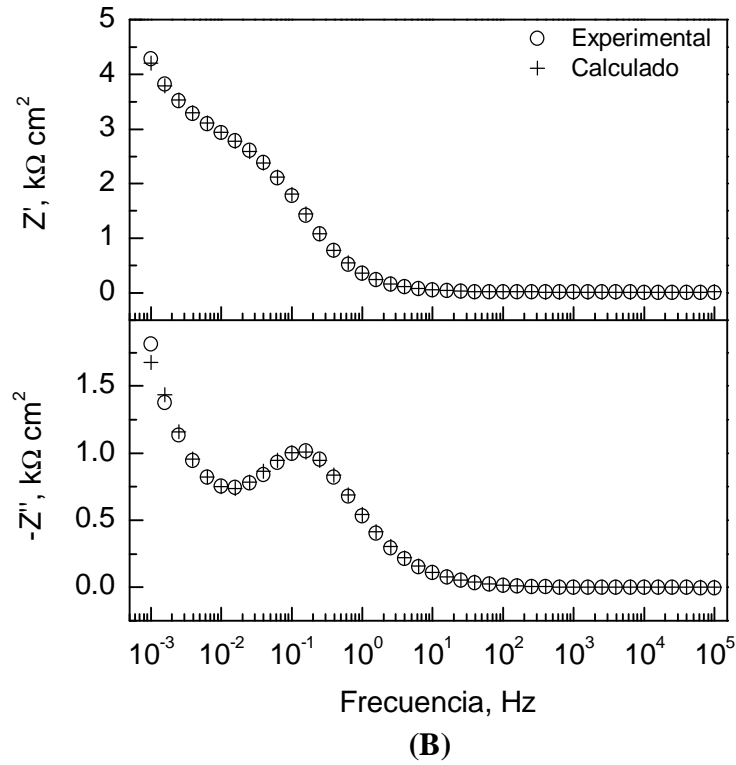
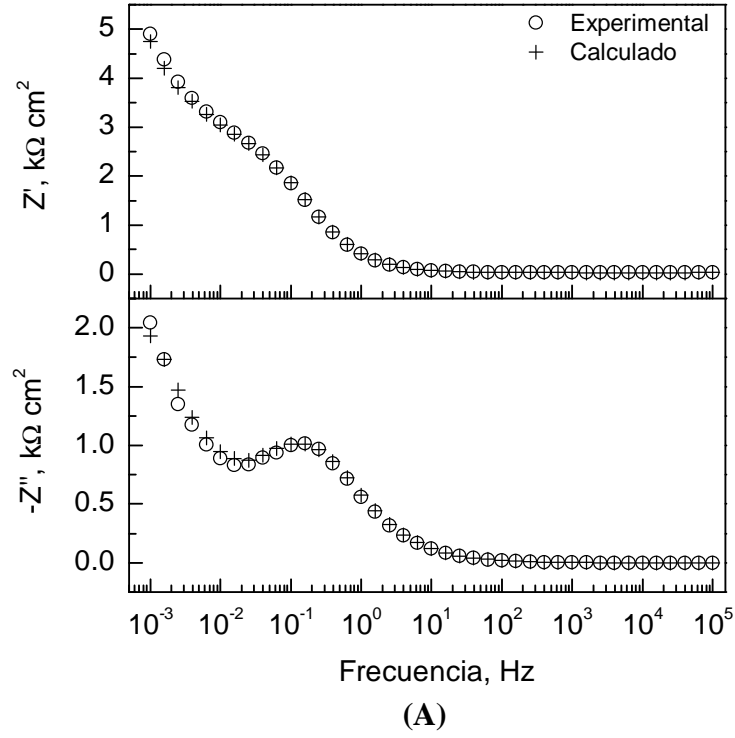


Figura A:12. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución carbonatada con (A) 3,0% y (B) 5,0% NaCl.

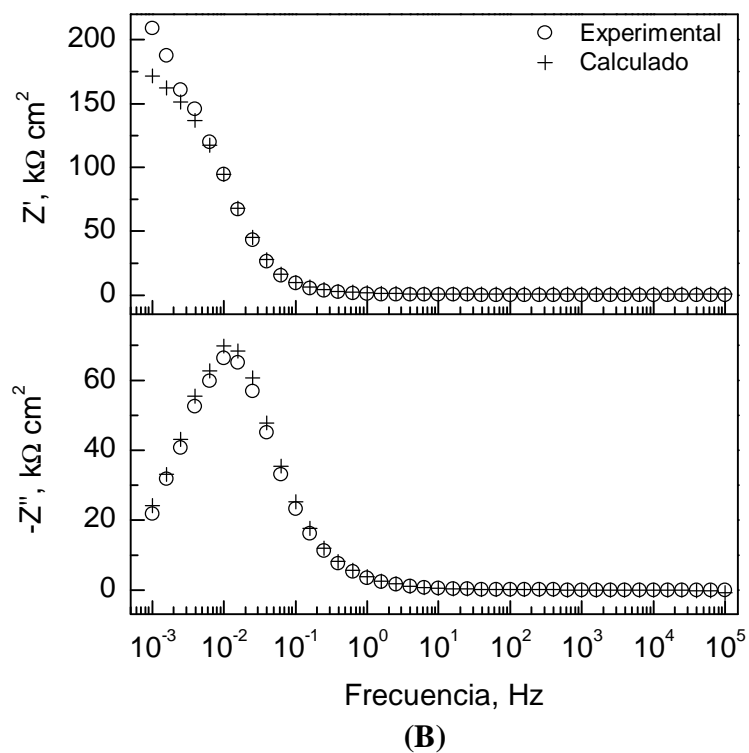
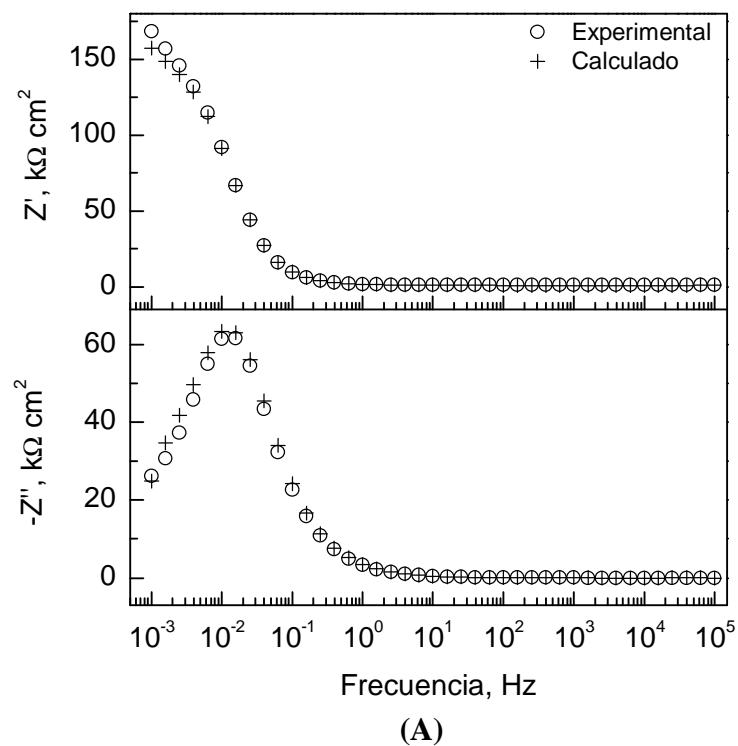
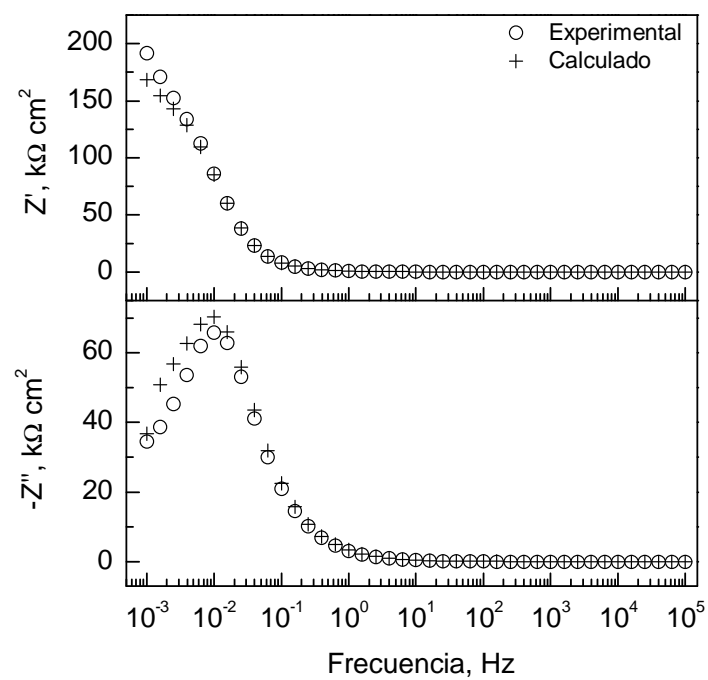
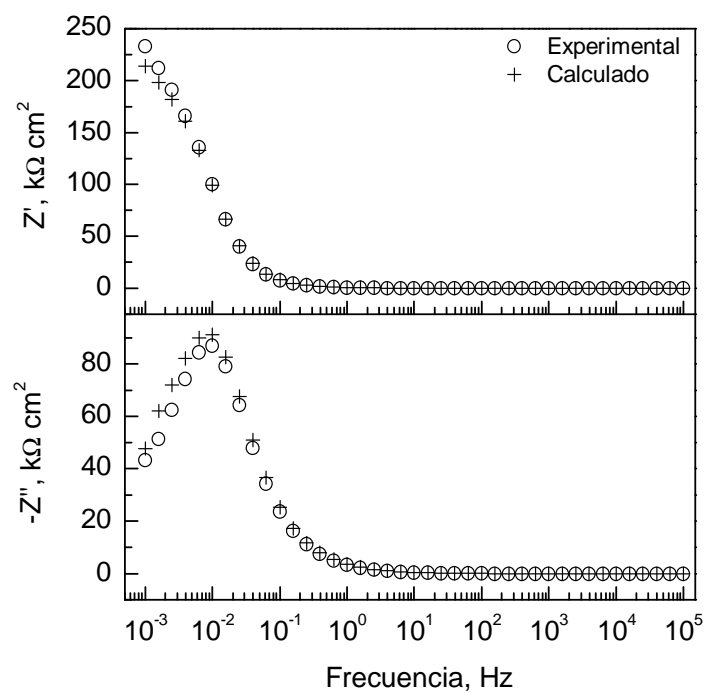


Figura A:13. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con (A) 0,0% y (B) 0,4% NaCl.

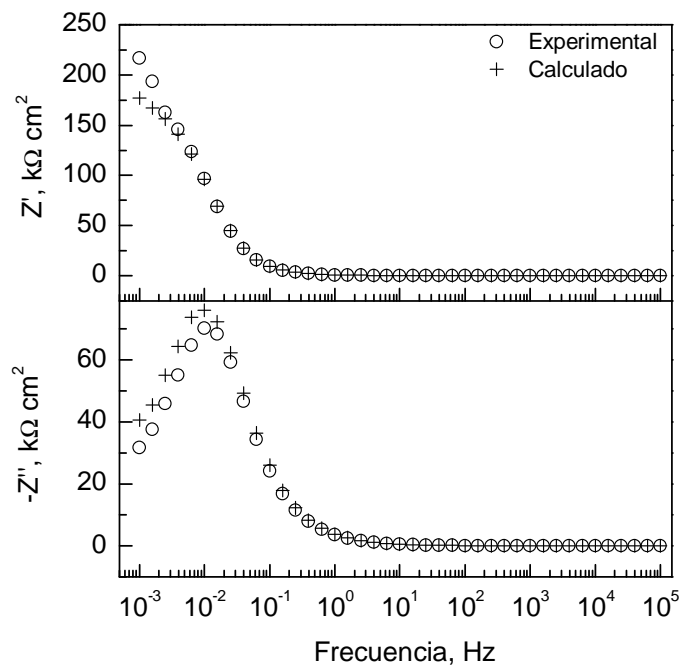


(A)

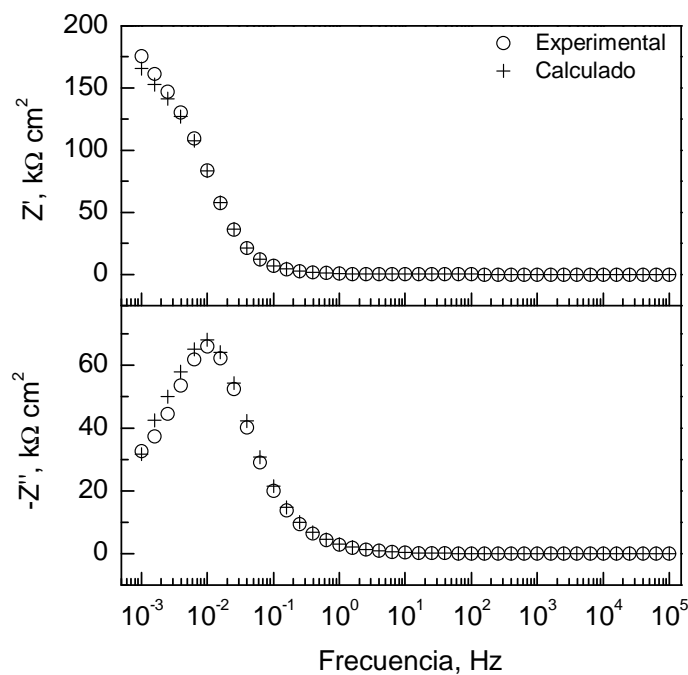


(B)

Figura A1:14. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con (A) 1,0% y (B) 2,0% NaCl.

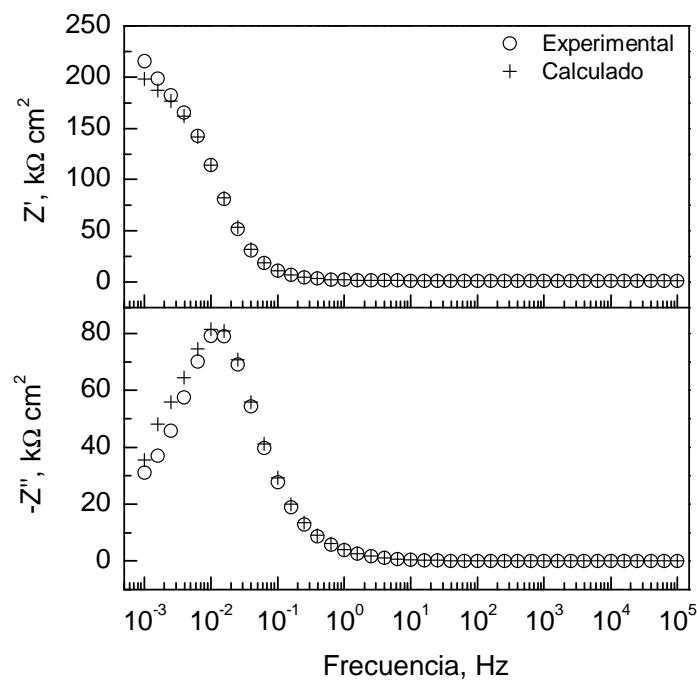


(A)

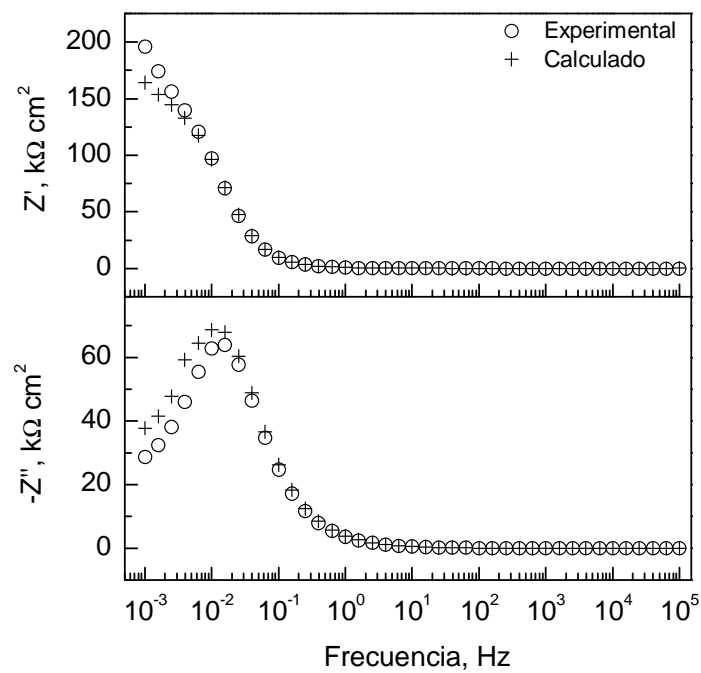


(B)

Figura A:15. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con (A) 3,0% y (B) 5,0% NaCl.



(A)



(B)

Figura A:16. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con (A) 0,0% y (B) 0,4% NaCl.

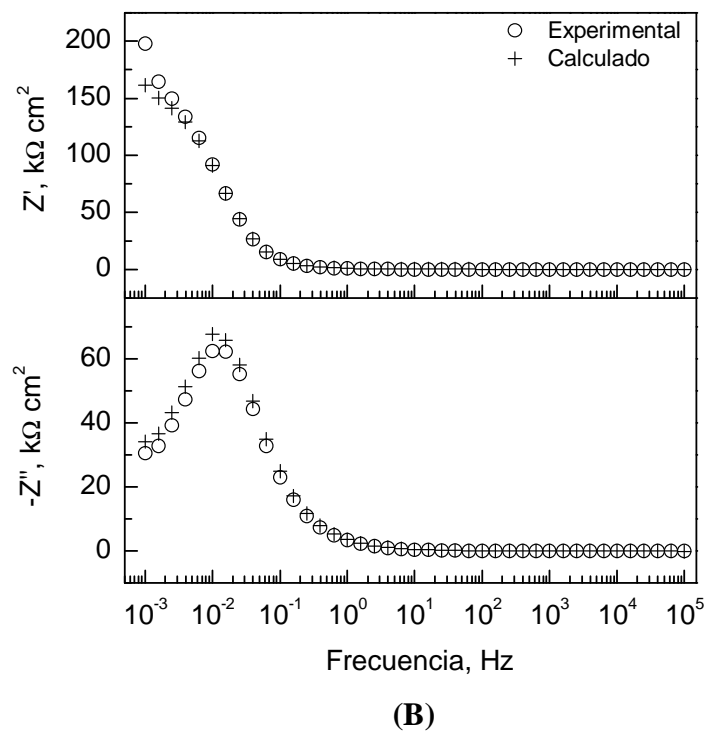
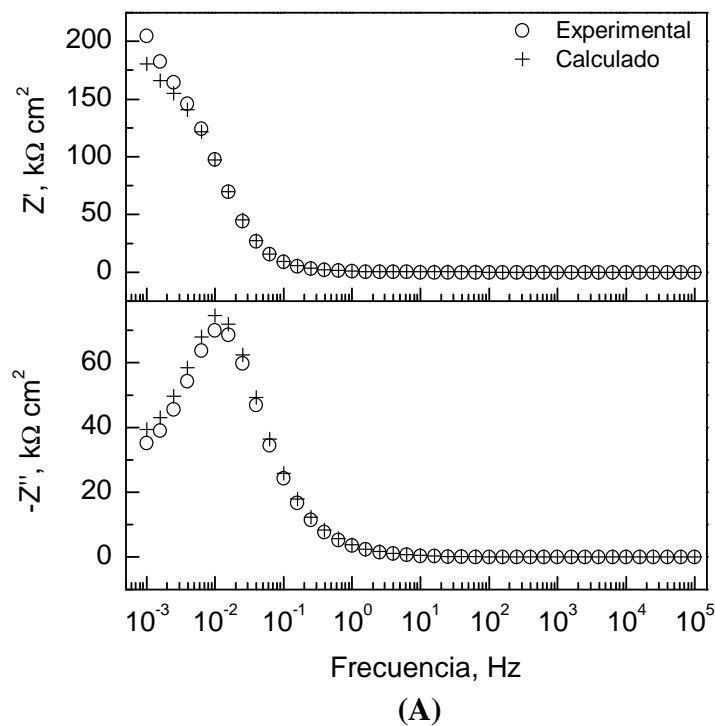


Figura A:17. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con (A) 1,0% y (B) 2,0% NaCl.

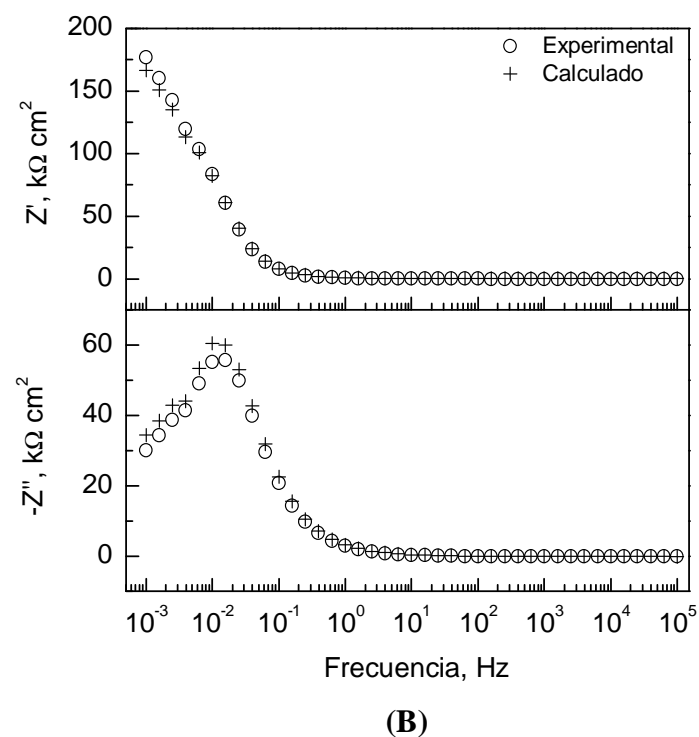
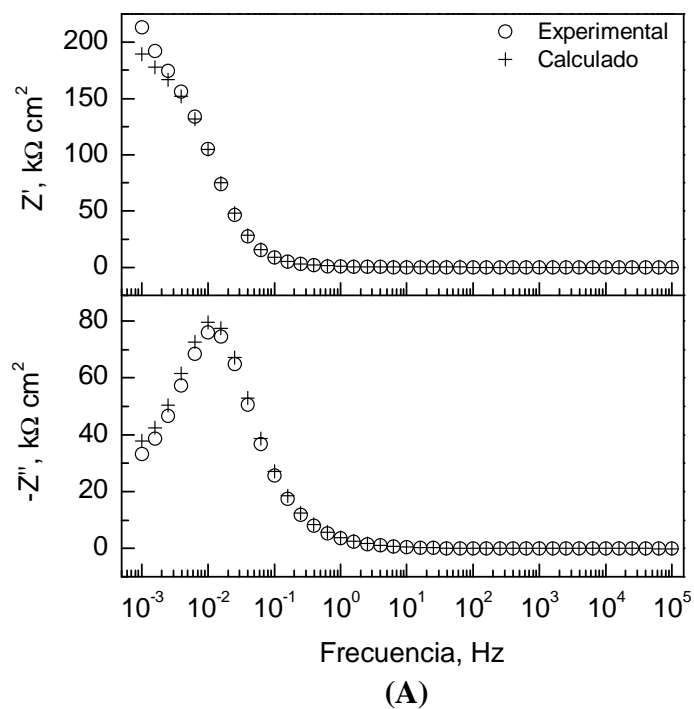


Figura A:18. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable ACX 060 en solución carbonatada con (A) 3,0% y (B) 5,0% NaCl.

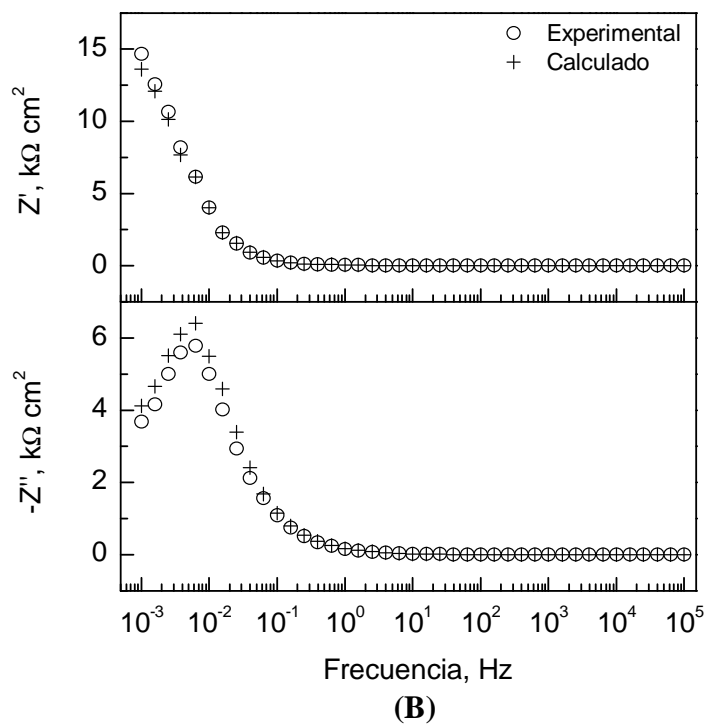
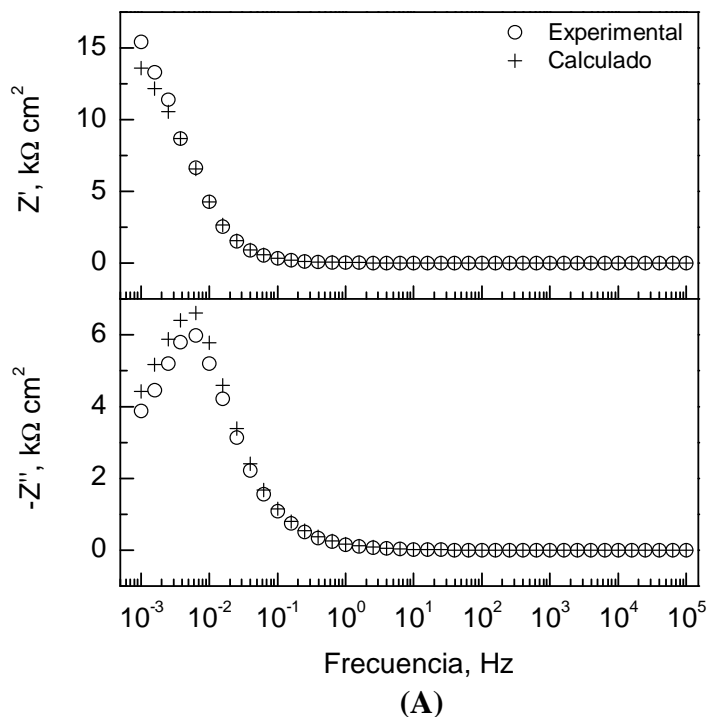


Figura A:19. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 1,25 y (B) 1,00.

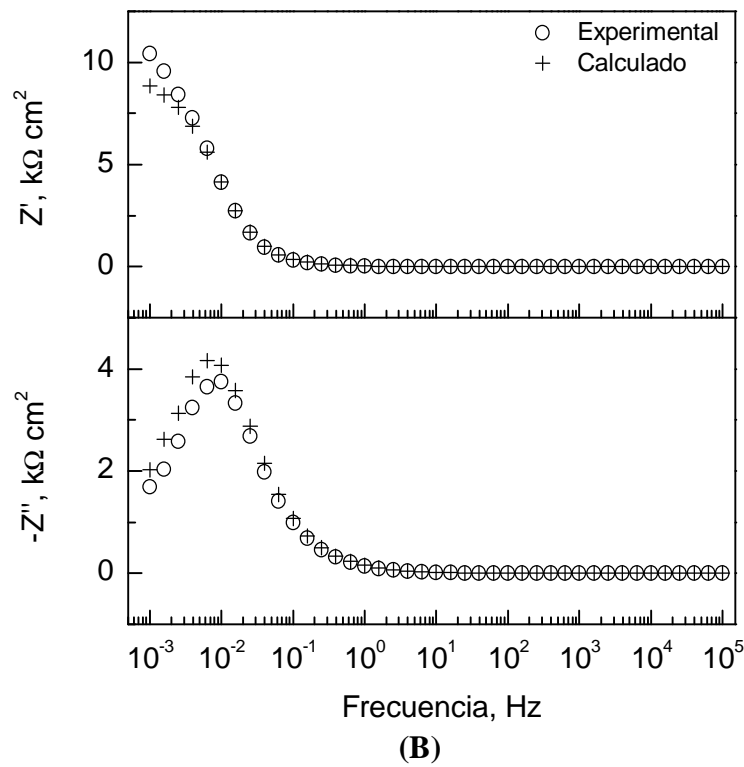
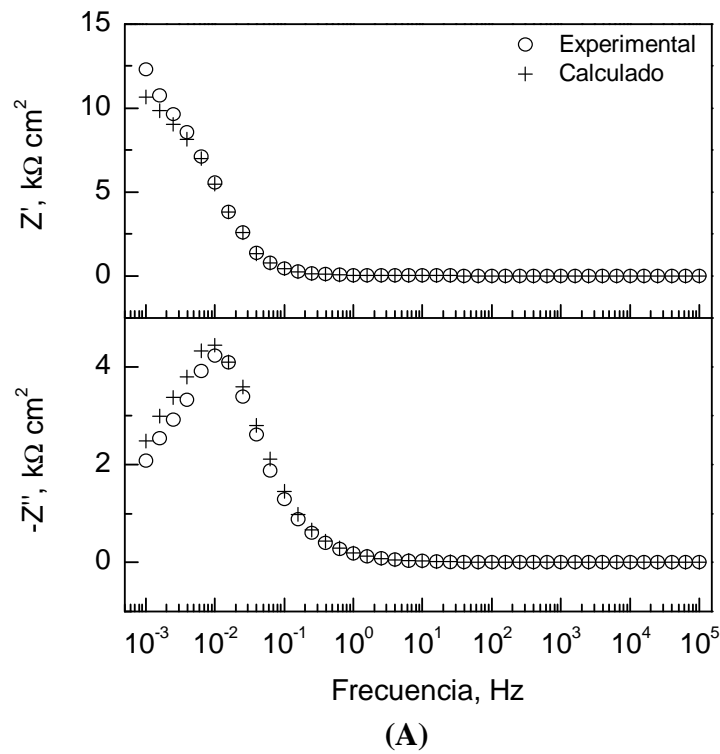


Figura A:20. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 0,75 y (B) 0,50.

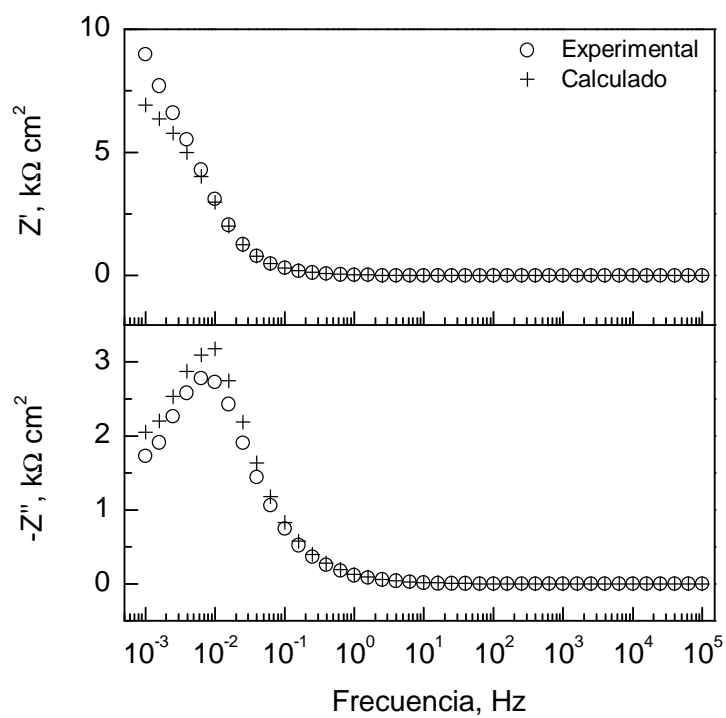


Figura A:21. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero al carbono en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple la relación [NaNO₂]/[NaCl] igual a 0,25.

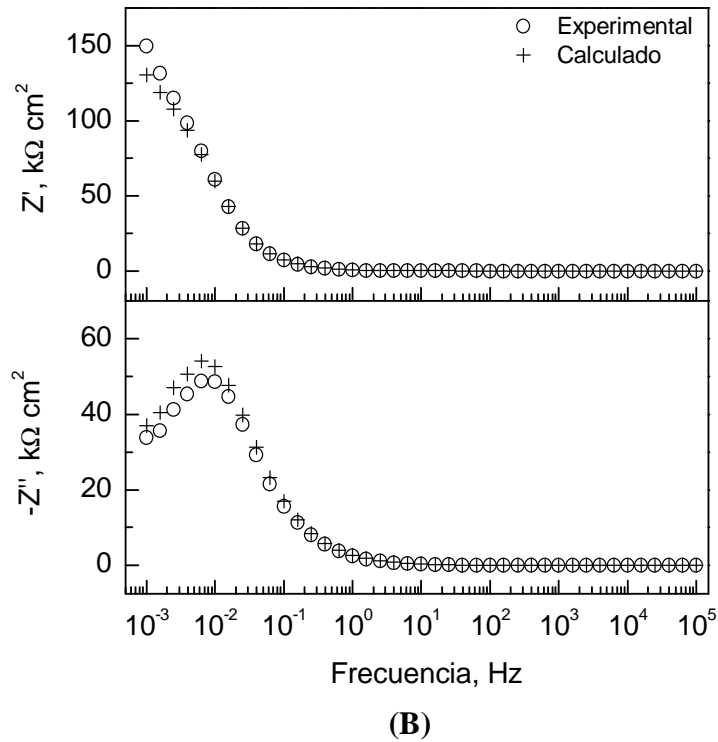
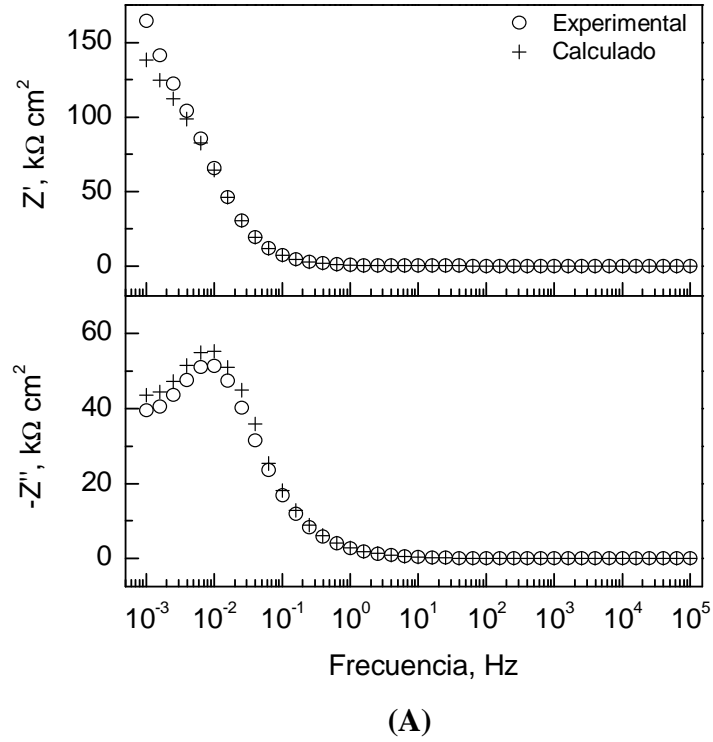


Figura A:22. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 1,00 y (B) 5×10^{-1} .

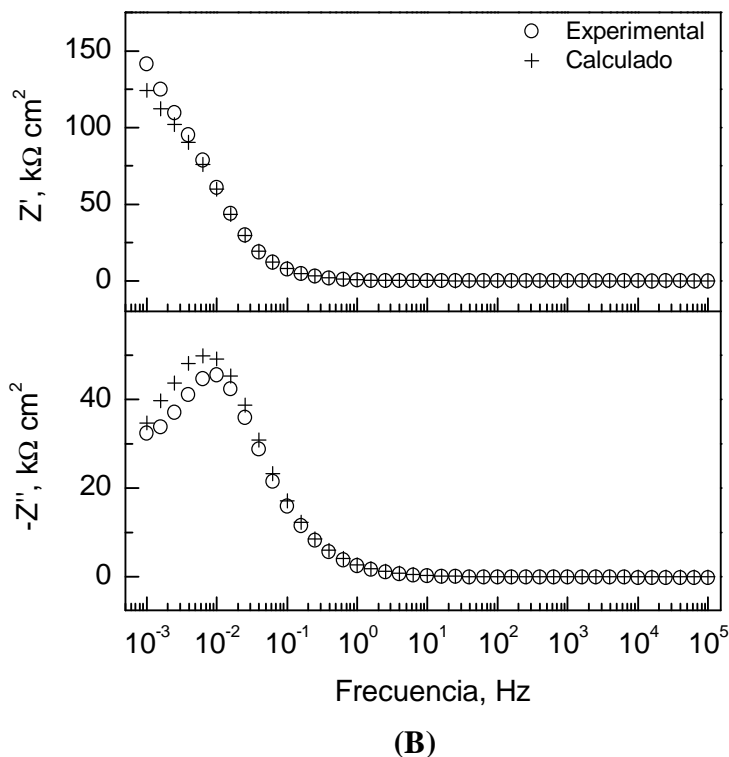
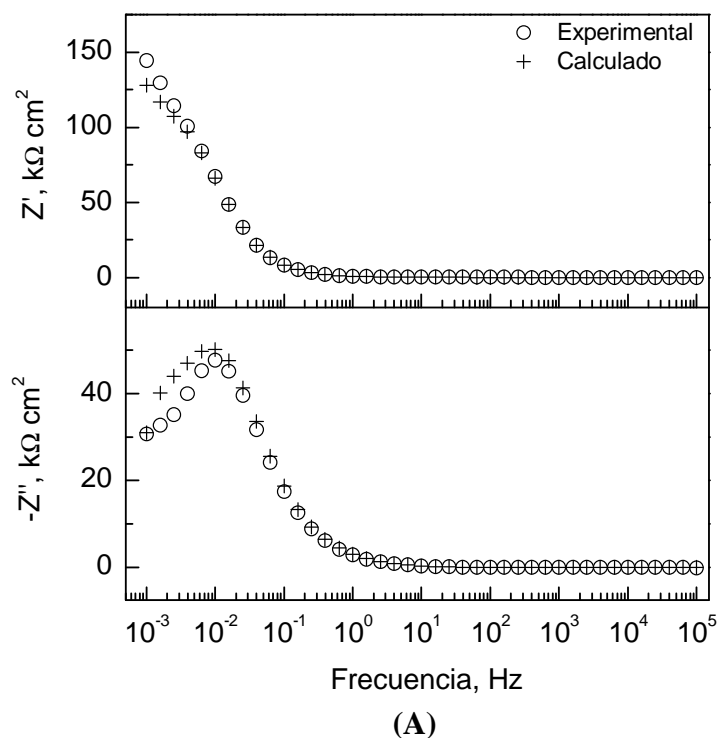
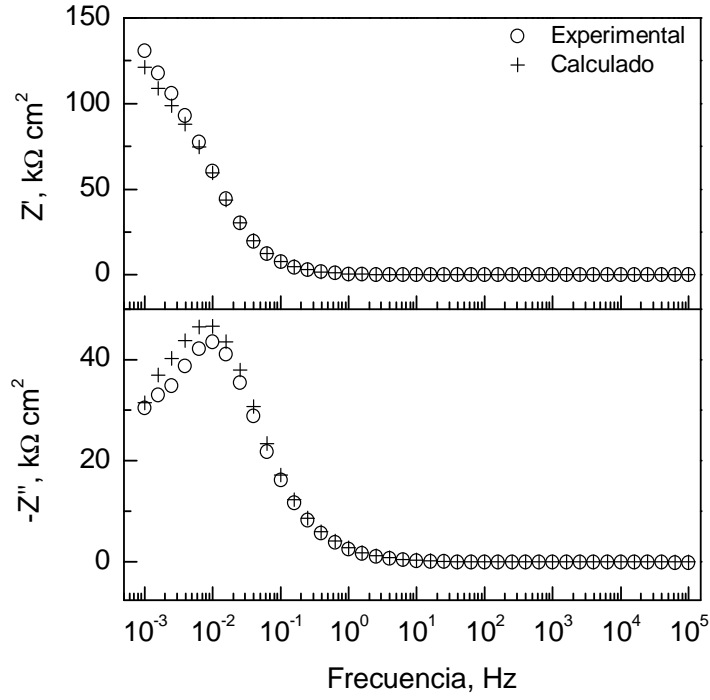
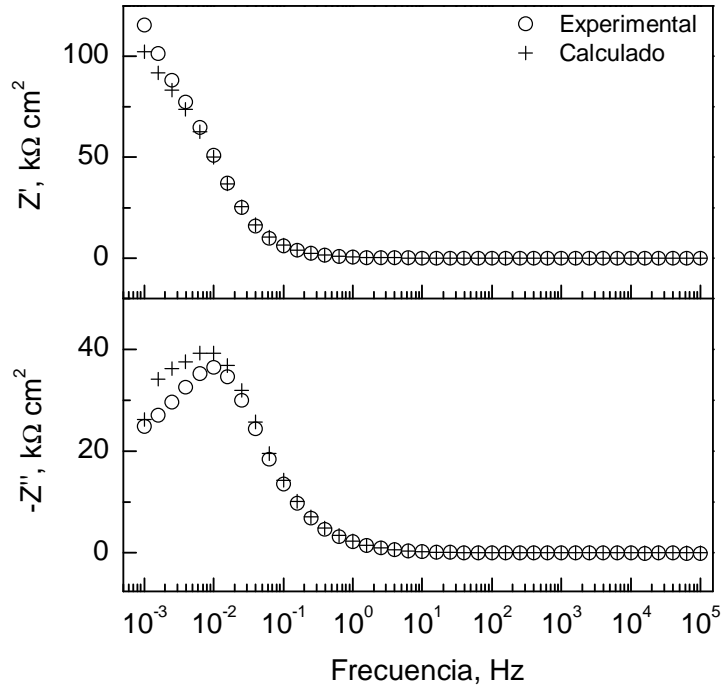


Figura A:23. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 1×10^{-1} y (B) 5×10^{-2} .



(A)



(B)

Figura A:24. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 1×10^{-2} y (B) 5×10^{-3} .

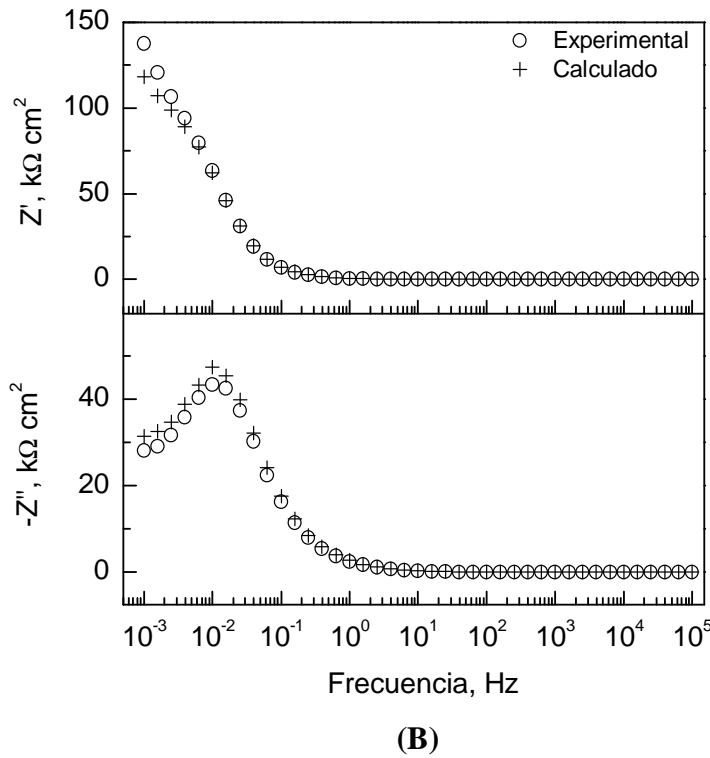
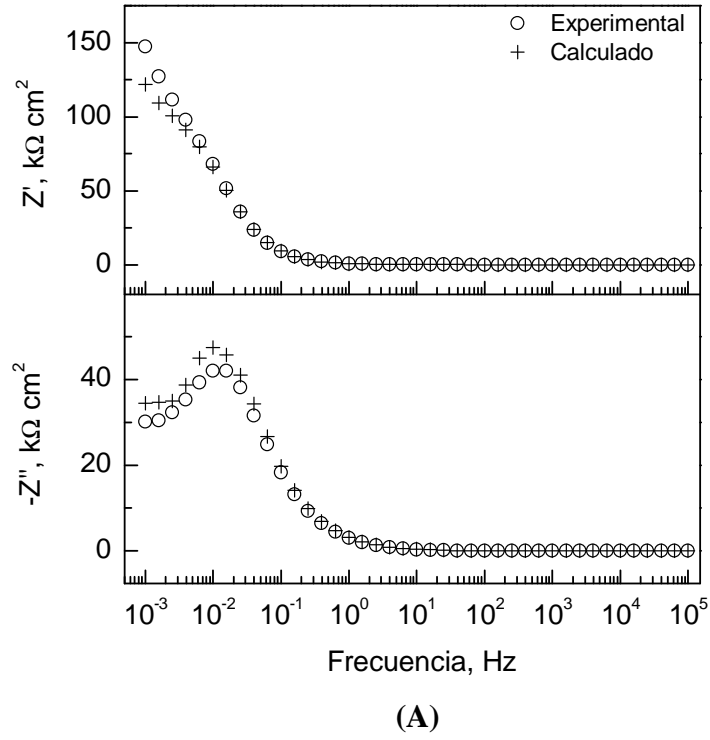
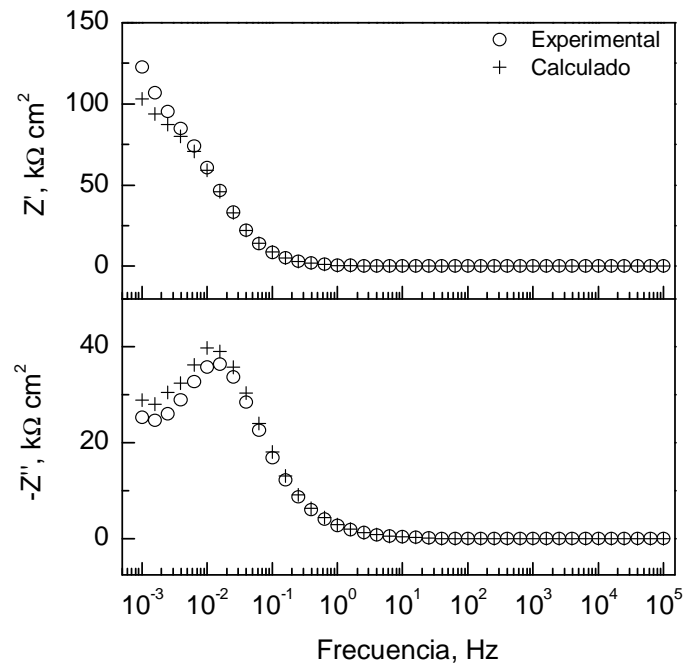
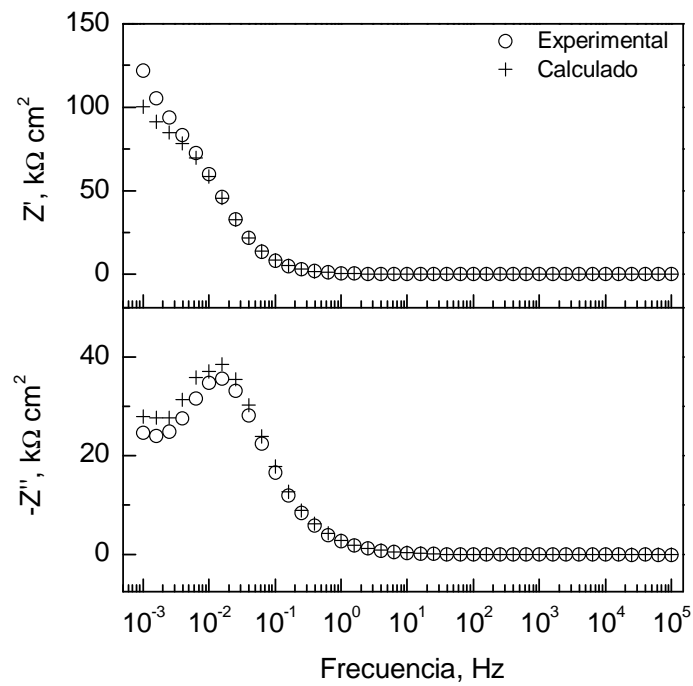


Figura A:25. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 1,00 y (B) 5×10⁻¹.



(A)



(B)

Figura A:26. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO_2 que cumple las siguientes relaciones $[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl}]$: (A) 1×10^{-1} y (B) 5×10^{-2} .

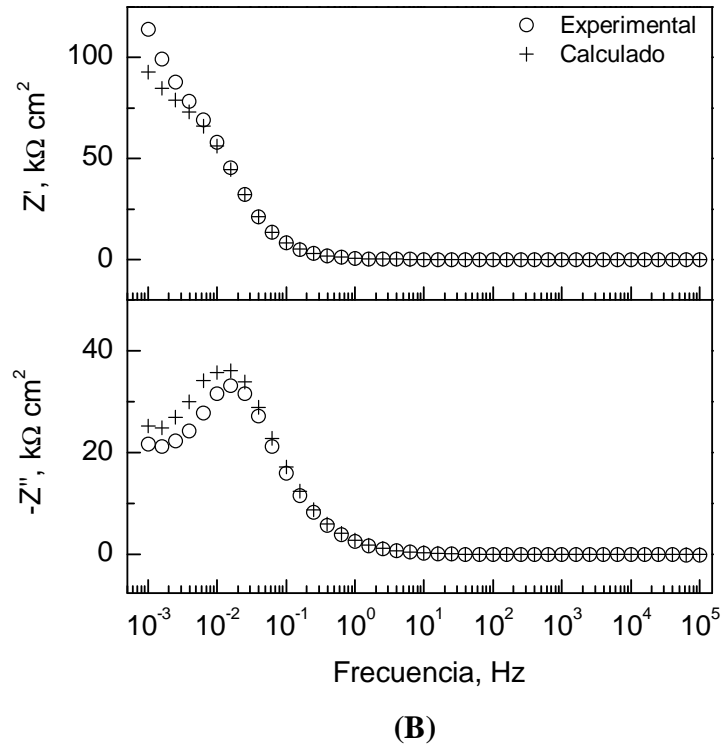
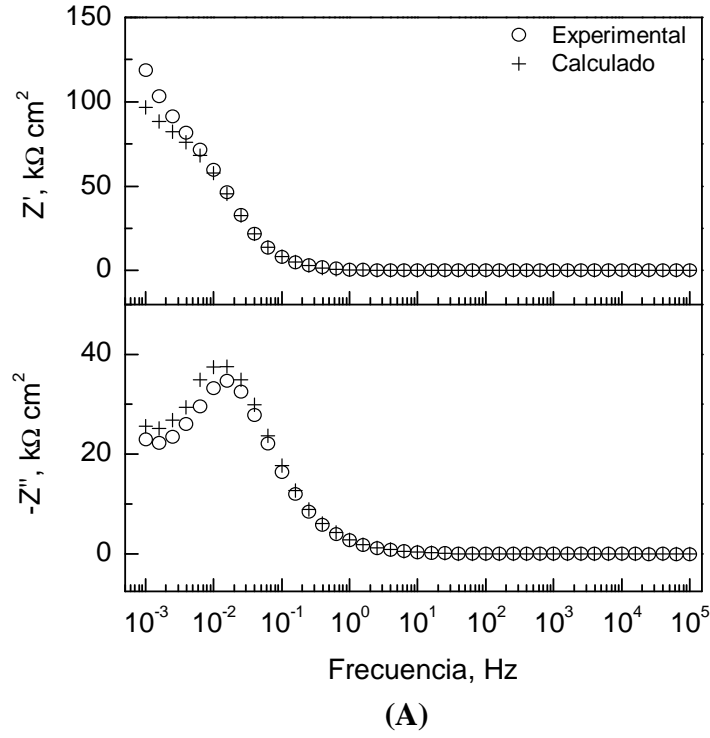


Figura A:27. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) para el acero inoxidable AISI 304 en solución carbonatada con una concentración de NaCl igual a 3,0% y una concentración de NaNO₂ que cumple las siguientes relaciones [NaNO₂]/[NaCl]: (A) 1×10^{-2} y (B) 5×10^{-3} .

